

I. *Thermochemische Untersuchungen;*  
*von Julius Thomsen.*

(Schluss von S. 396.)

C. Beryllerde, Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd.

24. Die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens bilden bekanntlich eine besondere, durch gemeinschaftliche Eigenschaften wohl charakterisirte Gruppe von Oxyden, deren ausgezeichnetste Verbindungen die Doppelsalze der Schwefelsäure (Alaune) und die Chlorverbindungen sind. Ob die Beryllerde sich diesen Oxyden anschliesse und die Formel  $\text{Be}^3\text{O}^3$  habe, oder ob sie der Magnesiakalk-Reihe angehöre und die Formel  $\text{BeO}$  besitze, ist noch immer eine nicht hinlänglich beantwortete Frage. Ich habe deshalb das Neutralisationsverhalten dieser Base etwas genauer untersucht.

Die Beryllerde wurde als schwefelsaures Salz, vollkommen rein und schön in Quadratoctaëdern krystallisirt, angewendet; das Salz hatte die Zusammensetzung  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}^2\text{O}$ . Es wurde in Wasser gelöst, so dass für jedes Molecül nach der angegebenen Formel 400 Molecüle Wasser kamen; die Concentration war demnach die gewöhnlich von mir angewandte. Die Lösung wurde mit Kalihydrat zersetzt, indem für jedes Molecül Beryllerde  $\frac{2}{3}$ , 1,  $\frac{4}{3}$  und 2 Molecüle Kalihydrat angewendet wurden; im letzten Falle ist die Zersetzung vollständig, indem das Kali zur Neutralisation der ganzen Säuremenge ausreicht. Das allgemeine Verhalten dieser Lösungen war nun folgendes.

Die Lösung des normalen Berylsulphats reagirt stark sauer; wird zu dieser Lösung  $\frac{2}{3}$  Molecül Kalihydrat hinzugesetzt, so bildet sich *kein* Niederschlag und die Reaction der Flüssigkeit ist fortwährend stark sauer, obgleich nur  $\frac{1}{3}$  der Säurequantität gesättigt ist. Wird die Lösung des Berylsulphats mit 1 Mol. Kalihydrat versetzt, so bildet sich ebenfalls *kein* Niederschlag, und die Lösung reagirt fortwährend stark sauer, obgleich nur die Hälfte der Säure neutralisirt ist. Erst wenn  $\frac{3}{2}$  Molecüle Kalihydrat hinzugefügt werden, entsteht ein reichlicher Niederschlag, und die Lösung reagirt nur schwach sauer; es sind jetzt  $\frac{3}{4}$  der Säuremenge neutralisirt. Werden endlich 2 Molecüle Kalihydrat hinzugefügt, so wird die Fällung vollständig und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Thonerde. Wird eine warme und verdünnte Lösung von Alaun mit Natron versetzt, so löst sich der entstandene Niederschlag wieder auf, und erst wenn dem Molecül der Alaunlösung  $\frac{3}{2}$  Molecüle Natron hinzugesetzt worden sind, beginnt eine constante Fällung; die Flüssigkeit ist aber noch immer sauer. Wird die Natronmenge jetzt vergrößert, so vermehrt sich der Niederschlag, aber erst wenn 5 Molecüle Natronhydrat hinzugesetzt worden sind, tritt eine neutrale Reaction der Flüssigkeit ein; es sind nun die  $\frac{5}{6}$  der ganzen Säuremenge an Natron gebunden. Wird die Natronmenge auf  $5\frac{1}{2}$  Molecüle vermehrt, so beginnt die alkalische Reaction der Flüssigkeit, und die Fällung ist vollständig; ein Sechstel der Schwefelsäuremenge ist demnach als basisches Salz niedergeschlagen worden.

Obgleich die Fällung bei der Thonerde früher eintritt als bei der Beryllerde, so ist doch die Analogie in dem Verhalten beider Oxyde sehr deutlich; während die Beryllerde sich in dieser Beziehung ganz von den Basen der Magnesiareihe entfernt.

Das Detail der Versuche, in welcher die schwefelsaure Beryllerde theils mit Kalihydrat, theils mit Chlorbarium zersetzt wurde, ist folgendes:

No.

436

437

438

439

440

I

p =

tralis

die c

E

rylle

drats

tion

(RQ

Setze

da n

Kali

satio

Setze

der

entw

rylle

steht

(Be S O<sup>4</sup> Aq, n K O H Aq)

No.	n	T	t <sub>a</sub>	t <sub>b</sub>	t <sub>c</sub>	r	s	$\frac{r}{s}$
436	$\frac{2}{3}$	18,0	18,000	18,062	18,452	350 <sup>c</sup>	$\frac{1}{15}$	6300 <sup>c</sup>
437	1	17,8	17,800	18,083	18,540	496	$\frac{1}{15}$	8928
438	$\frac{4}{3}$	17,8	17,805	18,425	18,870	619	$\frac{1}{15}$	11142
439	2	18,0	17,845 17,735	18,102 18,140	19,000 18,970	842 846	$\frac{1}{15}$	15192

(Be S O<sup>4</sup> Aq, Ba Cl<sup>2</sup> Aq)

440	"	17,8	17,773	17,860	18,260	359	$\frac{1}{15}$	6660
-----	---	------	--------	--------	--------	-----	----------------	------

In allen diesen Versuchen ist  $a = b = 400$  Grm. und  $p = 11$  Grm. Aus den ersten Versuchen resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze, aus dem letzten die der Chlorwasserstoffverbindung.

Es bezeichne der Kürze halber  $R$  das Molecül der Beryllerde,  $Q$  das der Schwefelsäure und  $K$  das des Kalihydrats; die in den ersten vier Versuchen stattfindende Reaction läßt sich dann folgendermaßen auflösen:

$$(RQ, nK) = \frac{n}{2} (K^2, Q) + (R, (1 - \frac{n}{2}), Q) - (R, Q) = \frac{r}{s}.$$

Setzen wir  $n = 2$ , so ist nach Versuch No. 439

$$(K^2, Q) - (R, Q) = 15192^c;$$

da nun  $(K^2, Q)$  die Neutralisationswärme des schwefelsauren Kali oder 31288<sup>c</sup> bezeichnet, so erhalten wir als Neutralisationswärme der schwefelsauren Beryllerde

$$(R, Q) = \text{Be H}^2, \text{H}^2 \text{S O}^4 \text{Aq} = 16096^c.$$

Setzen wir nun successive  $n = \frac{4}{3}$ , 1 und  $\frac{2}{3}$  unter Benutzung der entsprechenden Werthe für  $\frac{r}{s}$ , so resultirt die Wärmeentwicklung, welche durch die Reaction eines Molecüls Beryllerde auf verschiedene Quantitäten Schwefelsäure entsteht, oder indem wir  $1 - \frac{n}{2} = m$  setzen:

$m$	( $\text{Be H}^2$ , $m \text{ H}^2 \text{ SO}^4 \text{ Aq}$ )
$\frac{1}{3}$	6380°
$\frac{1}{2}$	9378
$\frac{2}{3}$	11967
1	16096.

Bei der Reaction der Schwefelsäure auf Beryllerde steigt demnach die Wärmeentwicklung regelmässig, aber doch nicht ganz proportional der Säuremenge, indem die ersten Theile der Schwefelsäure eine etwas stärkere Wärmeentwicklung zeigen als die folgenden. Berechnet für Differenzen von  $\frac{1}{6}$  Mol. Schwefelsäure haben wir die Wärmeentwicklung

für das 1. und 2. Sechstel Molecül	2.3190°
„ „ 3.	2998
„ „ 4.	2589
„ „ 5. und 6.	2.2065.

Dieses scheint mir darauf hinzudeuten, dass das schwefelsaure Salz des Berylliums nicht der einfachen Formel  $\text{Be SO}^4$  entspricht, so dass das Salz wahrscheinlicher analog der schwefelsauren Thonerde zusammengesetzt ist. Ich komme sogleich hierauf wieder zurück.

25. Ob die schwefelsauren Salze der Sesquioxyde ein analoges thermisches Verhalten zeigen, ist weniger leicht zu entscheiden, weil die Fällung der basischen Salze ein Hindernis der fortgesetzten Reaction wird. Dagegen lässt sich das Verhalten des Eisenchlorids gegen Alkali benutzen.

Wird zu einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid eine ebenfalls verdünnte Lösung von Natronhydrat hinzugesetzt, so entsteht keine dauernde Fällung von Eisenoxyd, ehe fast die ganze Chlormenge des Chlorids auf das Natrium übergeführt worden ist. Man kann nach und nach zu jedem Molecül Eisenchlorid ( $\text{Fe}^3 \text{ Cl}^3$ ) bis 5 Molecüle Natronhydrat hinzusetzen, und der gebildete Niederschlag löst sich fast sogleich wieder; bei etwas stärkerer Verdünnung kann man selbst  $5\frac{1}{2}$  Molecüle Natron hinzusetzen, ohne dass der Niederschlag dauernd wird. Die Flüssigkeit färbt sich tief braunroth, selbst bei nur einer Parcellen von

Eisen  
Wass  
tet d  
aus ih  
Ich  
Eisen  
tersue  
cüle  
suche

No.

441

442

443

444

Es is

A

wick

wass

für d

Q C

Eisen

(I

Da

oder

die

Die

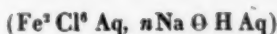
dan

m =



Eisenoxyd, und sie ist als eine Lösung von Eisenoxyd in Wasser mit Chlornatrium vermischt zu betrachten; sie bietet das eigenthümliche Phänomen dar, daß Schwefelsäure aus ihr basisch schwefelsaures Salz niederschlägt.

Ich habe die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Eisenchlorids mit Natronhydrat nur in folgender Art untersucht, indem pro Molecül Chlorid 2, 3, 4 und 6 Molecüle Natronhydrat benutzt wurden. Das Detail der Versuche ist folgendes:



No.	<i>n</i>	<i>T</i>	<i>t</i> <sub>1</sub>	<i>t</i> <sub>2</sub>	<i>t</i> <sub>3</sub>	<i>r</i>	<i>s</i>	$\frac{r}{s}$
441	2	15,2	15,050	15,000	15,795	710°	$\frac{1}{4}$	17040°
442	3	15,2	14,890	15,700	16,062	703	$\frac{1}{4}$	25308
443	4	18,6	18,490	17,955	19,740	1392	$\frac{1}{4}$	33408
444	6	18,6	18,550	18,275	20,644	2042	$\frac{1}{4}$	49008

Es ist in diesem Versuch  $a = b = 450$  Grm. und  $q = 10^\circ$ .

Aus diesen Größen berechnet sich nun die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Eisenoxydhydrats auf Chlorwasserstoffsäure in verschiedener Quantität, ganz wie ich es für die Beryllerde gezeigt habe. Bezeichnet *R* Eisenoxyd, *Q* Chlorwasserstoffsäure und *K* Natronhydrat, so ist *RQ* Eisenchlorid, und es wird

$$(RQ^6, nK) = n(Q, K) + (R, (6-n)Q) - (R, Q) = \frac{r}{4}.$$

Da nun  $(Q, K)$  die Neutralisationswärme des Chlornatriums oder 13744° ist, so wird für  $n=6$  nach Versuch No. 444 die Neutralisationswärme des Eisenchlorids

$$(R, Q) = (\text{Fe}^3 \text{O}^3 \text{H}^3 6 \text{H Cl Aq}) = 33456^\circ.$$

Die Werthe für die partielle Neutralisation erhält man dann aus den anderen drei Versuchen, und es wird, indem  $m = n - 6$

<i>m</i>	( $\text{Fe}^2\text{O}^3 \text{H}^2$ , $m \text{HCl Aq}$ )
2	11888°
3	17532
4	23008
6	33456

Es giebt demnach ein Molecül Eisenoxydhydrat bei der Reaction auf

das 1. und 2. Molecül Chlorwasserstoff	2.5944°
» 3. » »	5644
» 4. » »	5476
» 5. und 6. » »	2.5224.

Eine Vergleichung dieser Zahlen mit den oben für Beryllerde und Schwefelsäure mitgetheilten zeigt eine große Analogie, indem hier wie dort die ersten Antheile Säure eine größere Wärmeentwicklung geben als die nächsten, obgleich die Unterschiede beim Eisenchlorid nicht so stark sind wie bei der schwefelsauren Beryllerde.

26. Die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze von Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd habe ich durch Zersetzung der entsprechenden Alaune mittelst Kali und Baryt bestimmt. Es wurden für die Fällung 6 Molecüle Kalihydrat oder 3 Mol. Barythydrat verwendet, wodurch die vollständige Fällung eintritt. Da die Vermischung der schwefelsauren Salze mit dem schwefelsauren Kali in verdünnter Lösung ohne merkbare Wärmetönung stattfindet, so kann man die Alaune anstatt der schwefelsauren Salze anwenden, welches den Vortheil darbietet, daß man mit leicht rein darstellbaren Verbindungen arbeiten kann. Zur Controle habe ich auch normales schwefelsaures Eisenoxyd mit 6 Mol. Kalihydrat zersetzt. Die Versuche sind nun die folgenden:



No.	R	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
445	Al	19,0	18,928	18,495	19,390	632 <sup>c</sup>	$\frac{1}{45}$	30528 <sup>c</sup>
			18,905	18,500	19,390	640		
446	Cr	19,5	19,040	19,200	20,130	930	$\frac{1}{45}$	44544
			18,782	18,850	19,820	926		
447	Fe	17,6	17,275	17,627	18,815	1251	$\frac{1}{45}$	60120
			17,240	17,655	18,815	1254		

Es ist in diesen Versuchen  $a = b = 450$  Gramm und die Constanten sind die gewöhnlichen. Werden diese Werthe von dem dreifachen der Neutralisationswärme des schwefelsauren Kalis oder 3.31288<sup>c</sup> abgezogen, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze dieser Basen oder

R	(RH <sub>3</sub> , 3SO <sub>3</sub> Aq)
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	63236 <sup>c</sup>
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	49320
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	33744.

Um diese Zahlen mit der Neutralisationswärme anderer schwefelsauren Salze zu vergleichen, müssen wir erinnern, dafs hier 3 Molecüle Schwefelsäure eingreifen, dafs also die Zahlen mit 3 dividirt werden müssen, um mit anderen verglichen zu werden. Die Neutralisationswärme eines Molecüls Schwefelsäure ist demnach für

Thonerde	21079 <sup>c</sup>
Chromoxyd	16440
Eisenoxyd	11248.

Um diese Gröfsen zu controliren, habe ich, wie angegeben, Thonerdekalialaun mit Barytwasser und normales schwefelsaures Eisenoxyd mit Kalihydrat zersetzt; die beiden Versuche sind die folgenden, von welchen der erste der Reactionsformel (Al<sup>2</sup>K<sup>2</sup>S<sup>4</sup>O<sup>16</sup>Aq, 3BaOAq) und der zweite der Formel (Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup>O<sup>12</sup>Aq, 6KOH Aq) entspricht.

No.	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
448	18,0	17,728	17,945	18,780	800°	$\frac{1}{16}$	48000°
449	18,8	18,828	18,655	20,100	1249	$\frac{1}{48}$	59952

In dem ersten Versuch ist  $a = 360$ ,  $b = 480$  Gramm; in dem zweiten  $a = b = 450$  Gramm. Wird nun die erste dieser Gröſsen vom dreifachen der Neutralisationswärme des Baryumsulphats, die zweite vom Sechsfachen des Kaliumsulphats abgezogen, so resultirt die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze der Thonerde und des Eisenoxyds folgendermaßen:

Thonerde 3.20896°

Eisenoxyd 3.11304,

welche Zahlen von den oben gefundenen nur um 9 und 5 pro Mille differiren.

Die Neutralisationswärme der schwefelsauren Salze der hier besprochenen vier Basen können wir demnach folgendermaßen annehmen

Beryllerde (BeO) 16096°

Thonerde 3.20987

Chromoxyd 3.16440

Eisenoxyd 3.11248.

Von den drei Sesquioxiden besitzt demnach die Thonerde die größte, das Eisenoxyd die kleinste Neutralisationswärme, was mit dem chemischen Charakter der schwefelsauren Salze dieser Basen auch gut harmonirt. Für die Thonerde fand Favre und Silbermann 21896°, was einigermaßen mit meiner Zahl übereinstimmt; für das Eisenoxyd dagegen 13472°, welche Zahl um 20 Proc. zu hoch ist.

27. Die Neutralisationswärme dieser Basen, auf Chlorwasserstoff bezogen, habe ich in gewöhnlicher Weise durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mit Chlorbaryum bestimmt, indem ich für die Thonerde und das Chrom die Alaune wählte. Für das Eisenoxyd habe ich zugleich die

Neutr  
sigsä  
mittel  
Die

No.

450

451

No.

452

453

454

455

In N

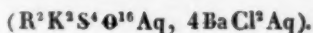
a =

aus

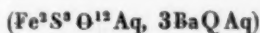
(I

die  
und

*Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlorsäure und Essigsäure durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds mittelst der Barytsalze der entsprechenden Säuren ermittelt. Die Versuche sind die folgenden:*



No.	R	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
450	Al	18,5	17,900 17,948	18,348 18,320	18,555 18,565	402 <sup>c</sup> 402	$\frac{1}{4}$	25628 <sup>c</sup>
451	Cr	18,5	17,905 17,900	18,355 18,120	18,540 18,420	383 384	$\frac{1}{4}$	24544



No.	Q	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
452	Cl <sup>2</sup>	19,2	18,945 18,843	18,765 18,575	19,470 19,322	572 <sup>c</sup> 571	$\frac{1}{4}$	27432 <sup>c</sup>
453	N <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	18,5	18,418	18,150	18,860	537	$\frac{1}{4}$	25776
454	Cl <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	18,9	19,085	18,560	19,270	467	$\frac{1}{5}$	28020
455	Cr H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>	19,0	18,770 18,960	18,760 19,226	19,220 19,545	425 422	$\frac{1}{3}$	20208

In No. 454 ist  $a = 360$  und  $b = 540$  Grm., in den übrigen  $a = b = 450$  Gramm.

Das Resultat der ersten Versuche No. 450 bis 451 ist aus folgenden sechs zusammengesetzt:

$$(R^2 K^3 S^4 O^{16} Aq, 4 Ba Cl^2 Aq) = \begin{cases} 4(Ba Aq, \ddot{S} Aq) - 4(Ba Aq, 2 HCl Aq) \\ + (K_1 Aq, 2 HCl Aq) - (K_1 Aq, \ddot{S} Aq) \\ + (\ddot{R}_1, 6 HCl Aq) - (\ddot{R}_1, 3 \ddot{S} Aq) \end{cases}$$

Die erste Differenz ist die schon oft benutzte 4.9112°; die zweite beträgt nach der früher mitgetheilten — 3784°, und wir finden demnach die *Differenz der Neutralisations-*

*wärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure für die beiden Oxyde*

Thonerde 36488 — 3784 — 25628° = 7036° = 3.2345°

Chromoxyd 36488 — 3784 — 24544 = 8120 = 3.2707

d. h. die Differenz der Wärmeentwicklung, welche durch 3 Mol. Schwefelsäure und 6 Mol. Chlorwasserstoffsäure mit 1 Mol. des Oxyds entsteht.

In den übrigen Versuchen, wie auch im Versuch No. 440, ist das Resultat nur aus den gewöhnlichen zwei Differenzen zusammengesetzt, und wir erhalten die *Differenz der Neutralisationswärme der schwefelsauren und chlorwasserstoffsäuren Salze* der Beryllerde und des Eisenoxyds auf folgende Weise:

Beryllerde 9112° — 6660° = 2452°

Eisenoxyd 3.9112 — 27432 = -96 = -3,32°.

Vergleichen wir nun die Differenzen für die hier besprochenen Basen mit denjenigen, welche wir für die Magnesiareihe gefunden haben, so zeigt sich, wenn *alle Differenzen für 1 Mol. Schwefelsäure berechnet* werden, die Differenz für

Magnesia	3529°	} Mittel 2501°
Beryllerde	2452	
Thonerde	2345	
Chromoxyd	2707	
Eisenoxyd	-32	

Aus diesen Zahlen geht nun deutlich hervor, dass die *Beryllerde sich in dieser Beziehung von der Magnesiareihe entfernt und ganz der Thonerde und dem Chromoxyd anschließt*, indem für diese drei Oxyde eine geringere Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure als bei allen früher besprochenen Oxyden besteht.

*Das Eisenoxyd entfernt sich aber in dieser Beziehung ganz von den anderen Basen, denn es findet keine Differenz statt zwischen der Wärme bei der Neutralisation mit Schwefelsäure und mit Chlorwasserstoffsäure. Eine Controle für*

dieses eigenthümliche Verhalten haben wir in der schon oben direct bestimmten Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (No. 444 und 447); berechnet für 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure, wird die Differenz

$$11248^{\circ} - 11152^{\circ} = + 96^{\circ},$$

oder mit anderen Worten: für das Eisenoxyd ist die Neutralisationswärme mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gleich groß.

Aus den Versuchen No. 453 bis 455 läßt sich nun das Verhalten des Eisenoxyds zu anderen Säuren ableiten; wir erhalten nämlich nach oben beschriebener Art die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der fraglichen Säuren, für 1 Mol. Schwefelsäure berechnet, wenn wir von der Differenz der Neutralisationswärme des schwefelsauren Baryts und der fraglichen Barytsalze, welche nach meinen besprochenen Versuchen schon bekannt sind,  $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$  abziehen; es wird dann für

Chlorwasserstoff	9112°	— $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$	. 27432	= —	32°
Salpetersäure	8632	— $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$	. 25776	= +	40
Chlorsäure	8840	— $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$	. 28020	= —	500
Essigsäure	9992	— $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$	. 20208	= +	3256.

Die Neutralisationswärme des Eisenoxyds mit den genannten Säuren ist demnach für 1 Mol. Schwefelsäure oder das Aequivalent der anderen Säuren.

Schwefelsäure	11248°
Chlorwasserstoffsäure	11280
Salpetersäure	11204
Chlorsäure	10704
Essigsäure	7992.

Die Affinität des Eisenoxyds gegen die vier erst genannten Säuren ist demnach in wässriger Lösung fast gleich groß; dagegen besitzt die Essigsäure eine weit geringere Affinität zum Eisenoxyd als die übrigen Säuren. Es stimmt dieses mit der Erfahrung gut überein. Die Eisenoxydsalze



der ersteren Säuren zersetzen sich durch essigsäures Natron und bilden eine tiefrothbraune Flüssigkeit, von etwa derselben Farbe und mit denselben Eigenschaften wie diejenige Lösung, welche man erhält durch Vermischen der Eisenchloridlösung mit einer fast zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Natronmenge (25). Die letzte Flüssigkeit ist natürlicherweise eine Mischung von Chlornatrium und Eisenoxhydrodrat, die sich durch Diffusion oder durch Erwärmen der Flüssigkeit trennen lassen. Ganz ähnlich verhält sich die Lösung von schwefelsäurem Natron und essigsäurem Eisenoxhydrodrat, denn auch aus dieser kann das Eisenoxhydrodrat vollständig durch Diffusion oder durch Erwärmung von den übrigen Theilen der Flüssigkeit getrennt werden. Kann aber auch die Diffusion die Lösung des essigsäuren Eisenoxhydrodrats zersetzen, so ist doch die Verbindung eine äußerst schwache, was auch die geringe Neutralisationswärme zeigt.

D. Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Goldoxyd.

28. Das *Bleioxyd* habe ich mit Rücksicht auf die vier wichtigsten Säuren, die *Schwefel-*, *Chlorwasserstoff-*, *Salpeter-* und *Essigsäure* untersucht. Ich wünschte die Untersuchung ganz in ähnlicher Weise wie die der andern Oxyde durchzuführen, wo stets die Hydrate der Basen figuriren, und arbeitete demnach folgendermaßen. Die Grundlage der Untersuchung bildet die Zersetzung des salpetersäuren Bleioxyds mit Kali, aus welcher die Neutralisationswärme dieses Salzes hervorgeht; wird dasselbe Salz mit Schwefelsäure zersetzt, so resultirt die Neutralisationswärme des schwefelsäuren Salzes, für welche Größe ich dann eine Controle in der Zersetzung des salpetersäuren Salzes mittelst schwefelsäuren Natrons suche.

Die Zersetzung des essigsäuren Salzes mittelst schwefelsäuren Natrons giebt die Neutralisationswärme jenes Salzes, für welche Größe ich alsdann eine Controle theils in der Zersetzung des essigsäuren Salzes mittelst Schwefelsäure, theils in der Zersetzung desselben Salzes mittelst Kali suche. Die Zersetzung des essigsäuren Salzes mittelst Chlornatrium giebt

alsdann die Neutralisationswärme des Chlorbleis, wobei doch zu erinnern ist, daß das Chlorblei sich nur zum Theil aus der Lösung niederschlägt.

Um aber diese Resultate mit Sicherheit benutzen zu können, waren noch zwei Versuchsreihen nothwendig, denn das Bleioxyd bildet sehr leicht basische Salze, und es wäre zu befürchten, daß die Bildung derselben täuschend einwirken könnte. Es wurde deshalb die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds mittelst Natron schrittweise von  $\frac{1}{2}$  bis 4 Moleküle Natronhydrat für jedes Molekül des Bleisalzes ( $\text{PbN}^2\text{O}^6$ ) verfolgt, und eine ähnliche Untersuchung mit dem essigsauren Bleioxyd vorgenommen. Um endlich jedem Irrthum vorzubeugen, wurde wasserfreies Bleioxyd in Salpetersäure und Essigsäure gelöst, um die Neutralisationswärme des wasserfreien Oxyds zu bestimmen.

Ich gebe hier erst die Versuche, in welchen salpetersaures Bleioxyd durch Natron, Kali, Schwefelsäure und schwefelsaures Natron zersetzt wurde; das Detail ist folgendes:

( $\text{PbN}^2\text{O}^6$  Aq, MAq).

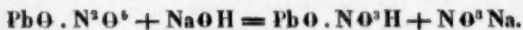
No.	M	T	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$\Delta t$	$s$	$\frac{r}{s}$
456	$\frac{1}{2} \text{Na}^2\text{O}$	19,0	18,805	18,585	19,235	533 <sup>c</sup>	$\frac{1}{15}$	6396 <sup>c</sup>
457	$\frac{1}{2} \text{Na}^2\text{O}$	19,3	18,860 19,075	19,300 18,440	20,310 19,800	1059 1054	$\frac{1}{15}$	12678
458	$\text{Na}^2\text{O}$	19,5	19,355 19,405	19,300 19,250	20,135 20,135	747 747	$\frac{1}{15}$	11952
459	$2\text{Na}^2\text{O}$	18,0	17,225 17,205	18,365 17,785	18,480 18,100	454 468	$\frac{1}{15}$	11064
460	$\text{K}^2\text{O}$	18,3	18,282 17,935	17,813 17,800	18,872 18,700	764 771	$\frac{1}{15}$	12280
461	$\text{SO}^3$	18,0	17,523 17,360	18,185 18,045	18,220 18,065	342 339	$\frac{1}{15}$	5448
462	$\text{Na}^2\text{SO}^4$	18,0	17,865 17,850	17,970 17,958	18,020 18,010	106 108	$\frac{1}{15}$	1712

In den Versuchen No. 456, 457 und 459 ist  $a = 300$  gr. und  $b = 600$  gr., in den übrigen  $a = b = 450$  gr.; ferner überall  $p = 9,7$  gr. und  $q = 12^c$ .

Betrachten wir vorläufig die Resultate der vier ersten Versuche, in welchen salpetersaures Bleioxyd durch Natronhydrat zersetzt wurde. In dem dritten Versuche (No. 458) ist die Natronmenge aber hinlänglich um die vollständige Zersetzung zu bewirken, wenn die Reaction regelmässig verläuft; in den beiden ersten Versuchen ist die Natronmenge nur  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  so groß, im vierten Versuche aber doppelt so groß. In den beiden ersten Versuchen fällt die Natronlösung in die Bleisalzlösung, in den beiden letzten Versuchen ist das umgekehrte der Fall. Die Wärmeentwicklung erreicht hierbei ihr Maximum im zweiten Versuch, wo die Natronmenge nur die Hälfte der zur vollständigen Zersetzung nöthigen Menge beträgt. Es bildet sich in diesem Falle ein krystallinischer schwerer Niederschlag, dessen Krystallform schwierig zu bestimmen ist, dessen chemische Zusammensetzung ich aber durch die Analyse festgestellt habe; sie ist  $PbO \cdot NO^3H$ . Der Niederschlag enthält gar keine amorphe Einmengungen und sinkt fast augenblicklich zu Boden in der völlig klaren Lösung.

Der Niederschlag ist löslich in warmem Wasser, und krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung mit unveränderter Zusammensetzung wieder heraus.

Im ersten Versuche bildet sich eben derselbe Niederschlag; da aber die Natronmenge nur halb so groß ist wie in dem zweiten Versuche, so ist der Betrag der Zersetzung auch nur halb so groß, und es ist auch die Wärmeentwicklung sehr genau halb so groß wie im zweiten Versuche. Die Reaction verläuft demnach regelmässig, bis die Natronmenge ein Molecül Natronhydrat gegen ein Molecül salpetersaures Bleioxyd beträgt, folgendermaßen



In dem dritten Versuche, wo die Natronmenge äquivalent ist der Säure des Bleisalzes, ist auch die Zersetzung

nahe  
Bleio  
nahe  
mit a  
aufs M  
gebild  
Salze  
ständ  
als in  
In  
groß  
eine  
das  
gleich  
wahr  
tale  
gehen  
dritte  
Bleio  
keine  
der  
peter  
ein  
desse  
die  
Natr  
entw  
rirt,  
such  
saure  
nach

U  
Vers

was  
und

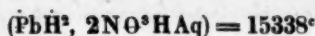
nahe vollständig; es bleibt nur eine sehr geringe Menge Bleioxyd in der Lösung; und der Niederschlag hat sehr nahe die Zusammensetzung  $4\text{PbO} + \text{NO}^3\text{H} + x\text{H}_2\text{O}$ , oder mit anderen Worten, es ist der  $\frac{7}{8}$  Theil der Salpetersäure aufs Natron übergeführt, während sich ein acht-basisches Salz gebildet hat (vielleicht ein Gemenge von dem zweibasischen Salze mit Bleioxydhydrat). Obgleich die Zersetzung vollständiger ist, wird doch die Wärmeentwicklung geringer als im 2<sup>ten</sup> Versuche, aber nur um  $731^\circ$  oder etwa 6 Proc.

Im vierten Versuche ist die Natronmenge doppelt so groß als zur Zersetzung nothwendig, und es bleibt deshalb eine große Quantität Bleioxyd in der Lösung zurück, weil das Natronhydrat auf die Bleioxydlösung einwirkt. Obgleich bei der Reaction des Bleioxyds auf Natronhydrat wahrscheinlich Wärme entwickelt wird, ist dennoch die totale Wärmeentwicklung geringer als in den beiden vorhergehenden Versuchen, nämlich um  $888^\circ$  geringer als in dem dritten Versuche. Dafs die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds in diesem Falle vollständig ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht der Differenz zwischen den Neutralisationswärmen des salpetersauren Natrons und des Bleioxyds, weil erstens nur ein Theil des Bleioxyds sich niederschlägt, und demnach dessen latente Wärme nicht völlig hervortritt, zweitens weil die thermische Reaction bei der Lösung des Bleioxyds in Natronhydrat in das Resultat eingeht. Da aber die Wärmeentwicklung in den drei letzten Versuchen nur wenig differirt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs die des mittleren Versuches der Differenz der Neutralisationswärme des salpetersauren Natron- und des Bleisalzes entspricht; es wird demnach die *Neutralisationswärme des salpetersauren Bleioxyds*  $(\text{PbH}^3, 2\text{NO}^3\text{HAq}) = 27364^\circ - 11952^\circ = 15412^\circ$ .

Unter denselben Voraussetzungen giebt alsdann der Versuch No. 460 für dieselbe Reaction

$$27544^\circ - 12280^\circ = 15264^\circ$$

was sehr nahe mit der obigen Zahl  $15412^\circ$  übereinstimmt, und wir wollen deshalb vorläufig



setzen.

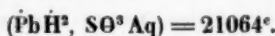
Die Neutralisationswärme des schwefelsauren Bleioxyds resultirt sowohl aus No. 461 als aus 462. Nach dem ersten dieser Versuche wird sie

$$15343^\circ + 5448^\circ = 20791^\circ;$$

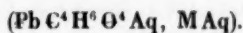
nach dem zweiten, indem die Neutralisationswärme des schwefelsauren und salpetersauren Natrons  $31378^\circ$  und  $27364^\circ$  beträgt, ist sie:

$$31378 + 15338 + 1712 - 27364^\circ = 21064^\circ;$$

die beiden Resultate differiren um  $278^\circ$  oder etwas über 1 Proc.; es ist aber wahrscheinlich, daß der durch die Doppelzersetzung des salpetersauren Bleioxyds mittelst schwefelsauren Natrons erhaltene Werth genauer ist als derjenige, welcher aus der Zersetzung desselben Salzes mit Schwefelsäure hervorgeht, denn die Präcipitation des Bleisulphats ist in diesem Falle nicht so vollständig wie im anderen. Ich bestimme mich deshalb für die letzte Zahl und setze



Aehnliche Versuche habe ich mit essigsaurem Bleioxyd angestellt; das Detail ist folgendes



No.	M	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
463	$\text{SO}^3$	18,8	18,712 18,620	18,712 18,685	19,225 19,165	479 <sup>e</sup> 478	$\frac{1}{16}$	7656 <sup>e</sup>
464	$\text{Na}^1\text{SO}^4$	18,3	18,160 17,715	18,150 18,115	18,545 18,320	367 378	$\frac{1}{8}$	2980
465	2 Na Cl	18,7	18,520 18,550	18,955 18,330	18,750 18,440	22 12	$\frac{1}{4}$	136

Es ist  $a = b = 450$  Gramm und die Constanten sind die gewöhnlichen.

Aus dem Versuche No. 463 verglichen mit No. 461 ergibt sich die *Differenz zwischen der Neutralisationswärme des salpetersauren und essigsauren Bleioxyds*

$$7656^{\circ} - 5448^{\circ} = 2208^{\circ}.$$

Ebenfalls ergibt sich dieselbe Differenz aus dem Versuche No. 464 verglichen mit No. 462 in folgender Weise, indem die Neutralisationswärme des salpetersauren Natrons  $27364^{\circ}$  und die des essigsauren Natrons  $26368^{\circ}$  beträgt,

$$2980 - 1712 + 27364 - 26368^{\circ} = 2264^{\circ}.$$

Das Mittel dieser Bestimmungen ist  $2236^{\circ}$ , und die *Neutralisationswärme des essigsauren Bleioxyds* wird demnach

$$(\text{PbH}^2, 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{Aq}) = 15338 + 2236^{\circ} = 13102^{\circ}.$$

Aus dem Versuche No. 465 ergibt sich die Neutralisationswärme des Chlorbleis; das Resultat  $136^{\circ}$  ist nämlich aus folgenden Größen zusammengesetzt:

$$136 = (\text{PbH}^2, 2\text{HClAq}) + 26368 - 13102 - 27488^{\circ},$$

da  $26368$  die Neutralisationswärme des essigsauren Natrons und  $27488$  die des Chlornatriums angibt; so wird die *Neutralisationswärme des Chlorbleis*

$$(\text{PbH}^2, 2\text{HClAq}) = 14358^{\circ}.$$

Zur Controle der oben erhaltenen Resultate habe ich noch die *Neutralisationswärme des wasserfreien Bleioxyds* bestimmt. Es wurde dieses Oxyd durch Vermischen einer kochend heißen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten; das Oxyd schlägt sich als gelbrothes krystallinisches Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei höherer Temperatur ein gelbes wasserfreies Oxyd von ausgezeichneter Schönheit bildet. Es löst sich leicht in den stark verdünnten Säuren, welche ich für calorimetrische Zwecke benutze.

Folgende sind die Versuche, in welchen Salpetersäure und Essigsäure als Lösungsmittel benutzt wurden. Die Säuren enthalten pro Molekül 200 Mol. Wasser; die für jeden

Versuch abgewogene Menge des Oxyds betrug 7,44 Grm. oder  $\frac{1}{30}$  Molecül.

(PbO, MAq).

No.	M	T	$t_b$	$t_e$	r	s	$\frac{r}{s}$
466	Salpetersäure	19,5	$\begin{smallmatrix} 18,155 \\ 18,080 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19,612 \\ 19,520 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 596^{\circ} \\ 589 \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{30}$	17775°
467	Essigsäure	19,5	$\begin{smallmatrix} 18,400 \\ 18,090 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19,665 \\ 19,350 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 517 \\ 514 \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{30}$	15468

Die Wassermenge beträgt in diesen Versuchen 400 Grm. Die Berechnung kann nach der gewöhnlichen Formel geschehen, indem  $a = 0$ ,  $b = 400$  und  $p = 9$  Grm.

Aus diesen Versuchen geht nun deutlich hervor, daß die Differenz der Neutralisationswärme des salpetersauren und essigsäuren Bleioxyds

$$17775 - 15468^{\circ} = 2307$$

beträgt. Oben habe ich nach zwei anderen Methoden diese Differenz bestimmt, und die drei Werthe 2208, 2264 und 2307° gefunden, welche unter sich nur um 99° oder etwa 6 pro Mille der Neutralisationswärme verschieden sind.

Da die Neutralisationswärme des schwefelsauren Bleioxyds um 5731° gröfser und die des Chlorbleis um 980° geringer als die des salpetersauren Salzes ist, so erhalten wir für die Neutralisationswärme der vier Bleisalze auf wasserfreies Bleioxyd bezogen, die unten folgenden Werthe, denen zur Vergleichung die für Bleioxydhydrat gefundenen Werthe beigelegt sind.

M	(PbO, MAq)	(PbH <sup>2</sup> , MAq)
Schwefelsäure	23506°	21064°
Salpetersäure	17775	15338
Chlorwasserstoffsäure	16795	14358
Essigsäure	15468	13102.

Die Differenz von etwa 2400°, um welche die letzten Gröfsen kleiner sind als die ersteren, würde demnach der

Hydro  
nige V  
bildung  
Da  
Silber  
züglich  
Neutra  
felsäur  
Favre  
was a  
Dagege  
säure  
sation  
währen  
29.  
rid unt  
beroxy  
könnte  
Quecks  
vorgem

No.
468

Die  
Kalihy  
27504°  
Gröfse  
Reactio  
entwick

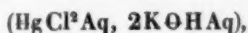
Das Q  
nur ein



*Hydrationswärme des Bleioxyds entsprechen, d. h. diejenige Wärmemenge, welche das Bleioxyd bei seiner Hydratbildung entwickelte.*

Dafs meine Zahlen nicht mit denen von Favre und Silbermann übereinstimmen, ist nach der Erfahrung bezüglich der anderen Oxyde zu erwarten. Doch stimmt die Neutralisationswärme des wasserfreien Oxydes, auf Schwefelsäure und Salpetersäure bezogen, recht gut; es haben Favre und Silbermann 22724 und 18480° gefunden, was auf 3 bis 4 Proc. mit meinen Zahlen übereinstimmt. Dagegen weicht die Bestimmung für die Chlorwasserstoffsäure 22546 gegen 16795° stark ab, und für die Neutralisation des Hydrats mit Essigsäure finden F. und S. 14336, während ich 13102° gefunden habe.

29. Von den *Quecksilbersalzen* habe ich nur das Chlorid untersucht, obgleich das ganze Verhalten der Quecksilberoxyde wohl eine ausführliche Untersuchung verdienen könnte. Es wurde wie gewöhnlich die Zersetzung des Quecksilberchlorids durch Kali von normaler Concentration vorgenommen. Die Versuche sind:



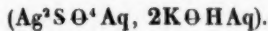
No.	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
468	18,5	18,480 18,465	17,685 18,685	18,620 19,120	505° 506	$\frac{1}{18}$	8088°

Die Constanten sind die gewöhnlichen. Da nun 2 Mol. Kalihydrat durch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure 27504° entwickeln, so erhalten wir, wenn wir von dieser Gröfse das obige Resultat 8088° abziehen, die durch die *Reaction des Quecksilberoxyds auf Chlorwasserstoffsäure* entwickelte Wärme, oder



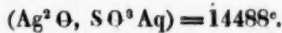
Das Quecksilberoxyd gehört demnach zu den Oxyden, die nur eine geringe Wärme bei der Neutralisation geben.

30. Das Verhalten des Silberoxyds habe ich mit Rücksicht auf Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure untersucht. Die Neutralisationswärme des schwefelsauren Salzes wurde durch Zersetzung seiner wässrigen Lösung mittelst Kali bestimmt, die des salpetersauren Salzes durch Zersetzung mit Barytwasser, und die des Chlorsilbers durch Fällung des salpetersauren Salzes mittelst Chlorwasserstoffsäure. Die Versuche sind die folgenden:

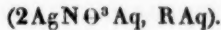


No.	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
469	18,0	$\begin{smallmatrix} 17,955 \\ 17,720 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 17,915 \\ 17,982 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18,225 \\ 18,228 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 279^c \\ 281 \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{10}$	16800 <sup>c</sup>

Wegen der Schwerlöslichkeit des Sulphats ist hier  $a = 200$  Grm. und  $b = 700$  Grm.; der Behälter B enthält die Silberlösung, ferner  $p = 9,7$  und  $q = 11^c$  wie gewöhnlich. Da die Neutralisationswärme eines Moleküls schwefelsauren Kalis gleich 31288<sup>c</sup> beträgt, so erhalten wir durch Subtraction die Neutralisationswärme des schwefelsauren Silberoxyds



Die Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd sind folgende:



No.	R	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
470	Ba O	18,0	$\begin{smallmatrix} 17,812 \\ 17,805 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18,070 \\ 18,115 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19,125 \\ 19,143 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 966^c \\ 965 \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{14}$	17380 <sup>c</sup>
471			17,720	18,085	20,050	1746	$\frac{1}{14}$	31428
472	2 H Cl	18,0	17,872	17,985	18,880	877	$\frac{1}{18}$	31572

In dem Versuche No. 472 ist  $a = b = 450$ , in den übrigen dagegen 400 Grm.;  $p$  und  $q$  sind unverändert dieselben.

Da nun die Neutralisationswärme des salpetersauren Baryts nach Versuch No. 381  $28264^{\circ}$  beträgt, so wird die *Neutralisationswärme des salpetersauren Silberoxyds*

$$(\text{Ag}^2 \text{O}, 2 \text{N O}^3 \text{HAq}) = 28264 - 17380 = 10884^{\circ}$$

und ferner die *Neutralisationswärme des Chlorsilbers*, oder diejenige Wärme, welche bei der Reaction von Silberoxyd auf Chlorwasserstoff in wässriger Lösung entsteht

$$(\text{Ag}^2 \text{O}, 2 \text{HClAq}) = 10884 + 31500 = 42384^{\circ}.$$

Die Neutralisationswärme des schwefelsauren und des salpetersauren Silberoxyds ist demnach die geringste von der bis jetzt beobachteten. Die Differenz zwischen diesen beiden Gröfsen beträgt

$$14488 - 10884 = 3604^{\circ};$$

das ist sehr nahe dieselbe Differenz, welche ich oben für die Oxyde der Magnesiareihe gefunden habe (§. 17), nämlich  $3581^{\circ}$ ; während sie etwas gröfser ist für die Gruppe der Alkalien.

Dagegen ist die Neutralisationswärme des Silberchlorids sehr bedeutend. Es tritt hier dasselbe Verhalten ein, wie bei dem Thallium, dessen Chlorid ebenfalls unlöslich ist. Die Reaction ist von der Neutralisation verschieden; bei dieser bildet sich in wässriger Lösung sehr wahrscheinlich eine Verbindung des Oxyds oder dessen Hydrats mit dem Säurehydrat, wogegen hier eine Zersetzung eintritt, welche die Bildung des wasserfreien Chlorids zum Resultat hat. Merkwürdigerweise sind die Zahlen für Thallium- und Silberchlorid sehr nahe gleich; denn während ich für jenes  $44340^{\circ}$  gefunden habe (§. 3), giebt das Silberchlorid  $42384^{\circ}$ , und die Uebereinstimmung ist um so gröfser, wenn man sich erinnert, dafs im ersten Falle das Thalliumhydrat als in Wasser gelöst, im letzten Falle aber ungelöstes Silberoxyd reagirt, so dafs die latente Wärme des letzteren das Resultat etwas modificiren mufs.

Ich kann nicht umhin darauf aufmerksam zu machen, dafs die hier für Silberoxyd gefundenen drei Zahlen in einem einfachen Verhältnifs zu einander stehen; es ist näm-

lich die dritte Zahl das dreifache der ersten, während die zweite sich zur ersten wie 3 zu 4 verhält; hiezu kommt noch, daß ich die latente Wärme des salpetersauren Silberoxyds pro Molecül gleich  $-5436^{\circ}$  gefunden habe, oder genau dieselbe Zahl wie die Neutralisationswärme für 1 Mol. salpetersaures Silberoxyd; es ist demnach

$$(\text{AgN}\Theta^3, \text{Aq}) = -5436^{\circ} = -3.1812^{\circ}$$

$$(\text{Ag}^3\Theta, 2\text{N}\Theta^3\text{HAq}) = +10884 = 6.1814$$

$$(\text{Ag}^3\Theta, \text{S}\Theta^4\text{H}^2\text{Aq}) = 14188 = 8.1811$$

$$(\text{Ag}^3\Theta, 2\text{HClAq}) = 42384 = 24.1791.$$

Ob dieses mehr als ein Zufall ist, wird eine künftige Untersuchung aller Beobachtungen zeigen; *ähnliche einfache Verhältnisse* treten sehr oft auf; ich werde später hierauf zurückkommen, mache jedoch darauf aufmerksam, daß eine ähnliche einfache Relation zwischen der latenten Wärme der wasserfreien salpetersauren Salze und ihrer Neutralisationswärme oft stattfindet; z. B.

$$(\text{Ag}^2\text{N}^3\Theta^6, \text{Aq}) = -10872^{\circ}$$

$$(\text{Ag}^2\Theta, 2\text{HN}\Theta^3\text{Aq}) = 10884 = 1.10884^{\circ}$$

$$(\text{Pb N}^3\Theta^6, \text{Aq}) = -7596$$

$$(\text{PbH}^2, 2\text{HN}\Theta^3\text{Aq}) = 15338 = 2.7669$$

$$(\text{Ba N}^2\Theta^6, \text{Aq}) = -9400$$

$$(\text{Ba}\Theta^2\text{H}^2, 2\text{HN}\Theta^3\text{Aq}) = 28264 = 3.9421$$

$$(\text{Sr N}^2\Theta^6, \text{Aq}) = -4620$$

$$(\text{Sr}\Theta^2\text{H}^2, 2\text{HN}\Theta^3\text{Aq}) = 27630 = 6.4605.$$

Diese Zahlen scheinen alle annähernd Multipla von  $1550^{\circ}$  zu seyn, was auch mit vielen anderen der Fall ist. Die Angaben der latenten Wärme dieser Verbindungen gehören einem später zu veröffentlichenden Abschnitte meiner Arbeiten an.

Die Bestimmungen von Favre und Silbermann über die Neutralisationswärme der Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure, auf Silberoxyd bezogen, sind respective 14 und 8 Proc. zu hoch.

31. Das *Goldoxyd*,  $\text{Au}^2\Theta^3$ , habe ich nur in Bezug auf Chlorwasserstoffsäure untersucht, indem ich Goldchlorid mit

Natro  
lich C  
der  
wurde  
felsä  
die L  
Lösun  
der m  
nau  
Lösun  
dieser  
verw  
misch  
10 M  
gende

No.

473

474

475

476

477

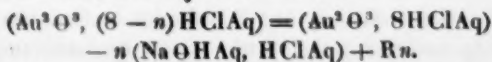
q =  
Anal  
felsä  
trali  
Chlo  
spec

Natronhydrat zersetzte. Das Goldchlorid enthält bekanntlich Chlorwasserstoffsäure, so daß es in normalem Zustand der Formel  $\text{Au}^3\text{Cl}^6 + 2\text{HCl}$  entspricht. Das Goldchlorid wurde aus wässriger Lösung durch Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk auskrystallisirt, in Wasser gelöst, und die Lösung analysirt; bis auf ein ganz Geringes zeigte die Lösung die obige Formel, wurde aber durch Hinzufügung der nöthigen geringen Quantität Chlorwasserstoffsäure genau auf obige Formel gebracht. Die Concentration der Lösung war  $\text{Au}^3\text{Cl}^6 + 2\text{HCl} + 1800\text{H}^2\text{O}$ . Es wurde von dieser Lösung für jeden Versuch  $\frac{1}{2}$  Mol. oder 459,4 Grm. verwendet und mit Natronhydrat in dem Verhältniß vermischt, daß für jedes Molecül Goldchlorid 2, 4, 6, 8 und 10 Mol. Natronhydrat reagirten. Die Versuche gaben folgende Resultate.



No.	n	T	t <sub>a</sub>	t <sub>b</sub>	t <sub>c</sub>	r	s	$\frac{r}{s}$
473	2	18,0	17,902	18,105	18,500	370 <sup>e</sup>	$\frac{1}{72}$	26640 <sup>c</sup>
474	4	18,0	17,750	18,010	18,712	620		44640
475	6	17,8	17,525	17,420	18,500	794		57168
476	8	17,8	17,475	17,850	18,935	945		68040
477	10	17,7	17,350	17,630	18,762	951		68472

Es ist  $a = 300$  und  $b = 450$  Grm.;  $p = 9,7$  Grm. und  $q = 12^\circ$ . Aus diesen Versuchen berechnet sich nun in Analogie mit dem, was ich oben für Eisenchlorid und schwefelsaure Beryllerde gezeigt habe (§. 23 bis 24), die Neutralisationswärme des Goldoxyds für steigende Quantitäten Chlorwasserstoff folgendermaßen, indem wir mit  $Rn$  den speciellen Werth von  $\frac{r}{s}$  bezeichnen



Es wird dann, indem wir  $m = 8 - n$  setzen

$m$	( $\text{Au}^3 \text{O}^3$ , $m \text{HClAq}$ )
2	16600 <sup>c</sup>
4	31560
6	41040
8	41880.

Diese Zahlen bieten nun mehrfaches Interesse dar. Es ergibt sich aus ihnen ferner, daß das Goldoxyd gegen Chlorwasserstoffsäure sich wie die übrigen Sesquioxyde verhält; die Wärmeentwicklung steigt der Quantität der Säure nahe proportional, doch anfangs etwas stärker als später, bis 6 Moleküle Chlorwasserstoff reagiren; die beiden nächsten Moleküle Chlorwasserstoff verbinden sich aber mit dem Goldchlorid ohne merkliche Wärmeentwicklung. Mit Rücksicht auf die Größe der Wärmeentwicklung steht das Goldoxyd zwischen der Thonerde und dem Eisenoxyd und entspricht dem Chromoxyd und der Beryllerde (wenn Beryllerde  $\text{Be}^2 \text{O}^3$ ); es ist nämlich nach den oben mitgetheilten Versuchen, die Basen als Hydrate gedacht,

$$(\text{Fe}^3 \text{O}^3, 6 \text{HClAq}) = 33450^c$$

$$(\text{Cr}^2 \text{O}^3, 6 \text{HClAq}) = 41200$$

$$(\text{Be} \text{O}^3, 6 \text{HClAq}) = 40930$$

$$(\text{Au}^2 \text{O}^3, 6 \text{HClAq}) = 41040$$

$$(\text{Al}^3 \text{O}^3, 6 \text{HClAq}) = 55930.$$

Das Goldchlorid verhält sich demnach ganz anders gegen Natron als das Platinchlorid, welches ich früher untersucht habe. Die Untersuchung ist im Abschnitt (diese Annalen Bd. 139, S. 213) mitgetheilt, und es zeigte sich, daß das Platinchlorid,  $\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{Cl}_2$ , nur 2 Mol. Natronhydrat zu neutralisiren vermag; das Platinchlorid verhält sich als eine Säure von der Formel  $\text{PtCl}^6 \cdot \text{H}^2$ , dessen Radikal nicht durch Natron in der Kälte zersetzt wird, so daß nur die zwei Atome Wasserstoff sich durch Natrium oder andere Metalle ersetzen lassen, wodurch die sogenannten Doppelchloride des Platins entstehen. Beim Goldchlorid  $\text{Au}^3 \text{Cl}^6$ .  $\text{H}^2 \text{Cl}^2$ , dagegen schreitet die Zersetzung so lange fort, bis die ganze Chlormenge an Natrium gebunden worden ist.

## E. Einfache organische Basen.

32. Die folgende Untersuchung über die Neutralisationsverhältnisse der organischen Basen ist nur als eine Orientierung auf diesem Gebiete zu betrachten. Sie beschränkt sich nur auf drei Basen, die aber drei verschiedenen Gruppen angehören *Aethylamin*, *Tetramethylammoniumhydrat* und *Triäthylstibinoxyd*.

Das Aethylamin war nicht ausschließlich primäres Amin, sondern es enthielt etwas secundäres und tertiäres. Das Tetramethylammoniumhydrat war völlig rein aus dem Jodid mittelst Silberoxyd dargestellt. Ebenfalls war das Triäthylstibinoxyd aus schön krystallisirtem Jodid mittelst Silberoxyd dargestellt.

Das Detail der Versuche ist folgendes:

No.	T	$t_a$	$t_b$	$t_c$	r	s	$\frac{r}{s}$
(2N Ae <sup>3</sup> Aq, S O <sup>3</sup> Aq)							
478	19,0	$\begin{smallmatrix} 17,800 \\ 18,540 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 17,727 \\ 18,685 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19,720 \\ 20,580 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1767^c \\ 1776 \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{18}$	28344 <sup>c</sup>
(2N Ae <sup>3</sup> Aq, 2HClAq)							
479	18,0	17,570	17,418	19,225	1565	$\frac{1}{18}$	25040
(2N Ae <sup>4</sup> OH Aq, S O <sup>3</sup> Aq)							
480	19,0	18,415	18,320	19,775	1292	$\frac{1}{18}$	31008
(Sb Ae <sup>3</sup> O Aq, S O <sup>3</sup> Aq)							
481	18,4	18,530	18,370	18,560	76	$\frac{1}{18}$	3652
(Sb Ae <sup>3</sup> O Aq, 2HJAq)							
482	18,7	18,570	18,770	18,700	26	$\frac{1}{18}$	832

In den Versuchen No. 478 bis 479 ist  $a = 437$  und  $b = 450$ ; in No. 480 ist  $a = b = 450$ , in No. 481 bis 482 ist  $a = b = 300$  Gramm.



Die erhaltenen Resultate bieten ein bedeutendes Interesse dar, wenn man sie mit den von mir eben mitgetheilten Resultaten für die Neutralisationswärme der unorganischen in Wasser löslichen Basen vergleicht. Es zeigt sich dann, daß, während die Neutralisationswärme des Aethylamins gleich der des Ammoniaks ist, die des Tetramethylammoniums gleich der der Alkalien wird (Kali, Natron usw.). Es ist nämlich die Neutralisationswärme für

schwefelsaures Aethylamin	28344°
„ Ammoniak	28152°
chlorwasserstoffsäures Aethylamin	25040°
„ „ Ammoniak	24544°
schwefelsaures Tetramethylammon	31008°
„ Kali	31288°

Es zeigt sich also, daß die quaternäre Basis, welche mit dem Kali eine große chemische Analogie zeigt, auch in thermischer Beziehung sich dieser analog verhält, und sich ganz der Gruppe der Alkalien und alkalischen Erden anschließt; daß ferner das Aethylamin, als Repräsentant der flüchtigen organischen Basen, sich dem Ammoniak, mit welchem es in chemischer Beziehung völlig analog ist, auch in thermischer Beziehung ganz anschließt.

Dieses Alles deutet aber darauf hin, daß die Constitution der wässrigen Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen von der der Ammoniumbasen und der Alkalien ganz verschieden seyn muß. Ich möchte geneigt seyn zu glauben, daß der Unterschied darin besteht, daß sowohl die quaternären Basen als die Alkalien der Formel  $ROH$  entsprechen, während die Lösungen des Ammoniaks und der Ammoniakbasen keine dieser Formel entsprechende Verbindungen enthalten, oder mit anderen Worten, daß das Ammoniumhydrat nicht in der Lösung existirt, welche demnach nur als  $NH_3 + Aq$  aufgefaßt werden dürfte.

Das Bleiaethylstibinoxyd zeigt ein von den andern Basen ganz abweichendes Verhalten; denn es entsteht beim Vermischen der Lösungen dieser Basen mit Schwefelsäure eine

so geringe Wärmeentwicklung, daß sie kaum 10 Proc. der Neutralisationswärme der übrigen Basen beträgt.

Die Wärmeentwicklung entspricht etwa derjenigen, welche man oft beim Vermischen zweier Salzlösungen, die ein Doppelsalz bilden, beobachtet. Ich dachte, es möchte sich das Verhalten dieser Basis anders gegen die Wasserstoffsäuren herausstellen, und machte deshalb den Neutralisationsversuch mit Jodwasserstoffsäure, aber auch in diesem Falle war die Wärmeentwicklung sehr gering ( $832^{\circ}$ ), noch weit geringer als im Versuche mit der Schwefelsäure: es ist dieser sehr merkwürdig, umsomehr, weil beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure das Jodtriäthylstibin in reichlicher Menge auskrystallisirte. Das Triäthylstibinoxyd ist demnach ein Körper ganz anderer Art, als die genannten organischen Basen, und darf streng genommen den organischen Basen nicht angereihet werden, denn ihm fehlt das Neutralisationsvermögen, und die Verbindungen dieses Körpers mit den Säurehydraten müssen vielleicht in der Gruppe der Doppelverbindungen, der Doppelsalze gestellt werden, deren Glieder auch, wie hier, nur eine äußerst schwache Reaction aufeinander ausüben.

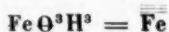
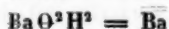
Die hier errungenen Thatfachen scheinen mir ein so bedeutendes Interesse zu besitzen, daß es sich wohl verlohnen möchte, die Untersuchung auf eine größere Anzahl von organischen Basen auszudehnen; und ich werde es auch thun, wenn ich nach und nach die nöthigen Präparate in hinlänglicher Quantität dargestellt haben werde.

#### F. Zusammenstellung der Resultate.

Der vorliegende zehnte Abschnitt meiner thermochemischen Untersuchungen enthält den calorimetrischen Werth von mehr als hundert chemischen Processen, und ist es demnach zweckmäßig diese vielen Resultate gedrängt zusammenzustellen, wodurch die Benutzung derselben bedeutend erleichtert werden wird. Ich gebe nun erst alle directen aus den Versuchen gewonnenen Resultate, d. h. die gefundene Wärmeentwicklung für die direct untersuchten Processe,

indem ich sie tabellarisch zusammenstelle mit gleichzeitiger Angabe der Versuchsnummer.

Um die Reactionsformel etwas abzukürzen und dadurch mehr übersichtlich zu machen, werde ich eine eigene Bezeichnung für die Hydrate einführen, indem ich jede Partikel (Halbmolecul) Hydroxyl des Hydrats durch einen horizontalen Strich über der Formel des Radicals angebe. Es ist demnach



Anstatt ( $\text{KOH Aq}$ ,  $\text{NO}^3\text{HAq}$ ) wird geschrieben ( $\overline{\text{K Aq}}$ ,  $\overline{\text{NO}^3 \text{Aq}}$ ), und in der Art weiter.

#### 1. Neutralisation.

R	(R Aq, $\overline{\text{SO}^2 \text{Aq}}$ )		(R Aq, 2 H Cl Aq)		(R Aq, 2 $\overline{\text{NO}^3 \text{Aq}}$ )	
2 $\overline{\text{Li}}$	No. 354	31288 <sup>c</sup>	No. 367	27696 <sup>c</sup>	.	.
2 $\overline{\text{Na}}$	1	31378	368	27488	No. 379	27364 <sup>c</sup>
2 $\overline{\text{K}}$	355	31288	369	27504	380	27544
2 $\overline{\text{Ti}}$	356	31095	370	44340	.	.
$\overline{\text{Ba}}$	357	36896	371	27784	381	28264
$\overline{\text{Sr}}$	359	30710	372	27630	.	.
$\overline{\text{Ca}}$	360	31140	373	27900	.	.
2 $\text{NH}^3$	361	28152	374	24544	382	24644
2 $\text{N Ac}^3$	478	28344	479	25040	.	.
2 $\text{N Ac}^4$	480	31008	.	.	.	.
$\text{Sb Ac}^3 \text{O}$	481	3652	.	.	.	.

$$\text{No. 397 } (\overline{\text{Na Aq}}, \overline{\text{Cl Aq}}) = 9684^c$$

$$\text{No. 466 } (\text{Pb}, 2 \overline{\text{NO}^3 \text{Aq}}) = 17775$$

$$\text{No. 467 } (\text{Pb}, 2 \text{C}^2\text{H}^3 \text{O Aq}) = 15465.$$

Die beiden letzten Versuche sind mit wasserfreien Basen angestellt; ein ähnlicher Versuch mit wasserfreiem Kupferoxyd gab folgendes Resultat

$$(\text{Cu}, \overline{\text{SO}^3 \text{Aq}}) = 18802^e.$$

2. Einfache Zersetzungen.

a. Barytsalze und Schwefelsäure.

R	(R Aq, $\overline{\text{SO}^3 \text{Aq}}$ )	
Ba Cl <sup>2</sup>	No. 375	9152 <sup>e</sup>
Ba N <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	386	8560
Ba S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	392	9136
Ba Cl <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	390	8840
Ba (PH <sup>2</sup> O <sup>7</sup> ) <sup>2</sup>	389	5965
Ba (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> . SO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup>	391	9336
Ba (C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	393	9992

b. Schwefelsaure Salze und Baryt oder Kali

R	(R SO <sup>4</sup> Aq, $\overline{\text{Ba Aq}}$ )		(R SO <sup>4</sup> Aq, 2 $\overline{\text{K Aq}}$ )	
2 Na	No. 363	5492 <sup>e</sup>	.	.
2 K	364	5632	.	.
2 Tl	365	5728	.	.
2 NH <sup>4</sup>	366	8792	.	.
Mg	401	5840	No. 409	— 88 <sup>e</sup>
Mn	402	10304	410	+ 4912
Ni	403	10628	411	5332
Co	404	12224	412	5888
Fe	405	12005	413	6340
Cd	406	13076	414	7066
Zn	407	13429	415	7936
Cu	408	18456	416	12376
2 Ag	.	.	469	16800
$\frac{2}{3}$ Be	.	.	439	15192
$\frac{2}{3}$ Fe	.	.	449	19984
$\frac{2}{3}$ K Fe	.	.	447	20040
$\frac{2}{3}$ K Cr	.	.	446	14846
$\frac{2}{3}$ K Al	448	16000	445	10176

Für die Beryllerde ist hier die Formel  $\text{Be}^2\text{O}^3$  angenommen; die Bezeichnung  $\frac{2}{3}\text{KFe}$  usw. bezeichnet Kali-Eisenalaun usw.

$n$	$(\text{Be}^3 \text{SO}^4 \text{Aq}, n \bar{\text{K}} \text{Aq})$
$\frac{2}{3}$	No. 436 6300 <sup>c</sup>
1	437 8928
$\frac{4}{3}$	438 11142
2	439 15192

c. Chlorverbindungen und Kali oder Natron.

$n$	$(\text{Fe}^3 \text{Cl}^6 \text{Aq}, n \bar{\text{Na}} \text{Aq})$	$(\text{Au}^3 \text{Cl}^6 \cdot \text{H}^2 \text{Cl}^3 \text{Aq}, n \bar{\text{Na}} \text{Aq})$	$(\text{Hg Cl}^2 \text{Aq}, n \bar{\text{K}} \text{Aq})$
2	No. 441 17040 <sup>c</sup>	No. 473 26640 <sup>c</sup>	No. 468 8088 <sup>c</sup>
3	442 25308	.	.
4	443 33408	474 44640	.
6	444 49008	475 57168	.
8	.	476 68040 <sup>c</sup>	.
10	.	477 68472	.

R  
2 Na  
2 K  
2 N  
Mg  
Mn  
Co  
Cd  
Zn  
Cu  
 $\frac{1}{2}$  Be  
 $\frac{1}{4}$  K A  
 $\frac{1}{4}$  K C  
 $\frac{1}{2}$  Fe  
(\*) Be  
6<sup>c</sup>

## d. Einige Blei-, Silber- und Kupfersalze.

n	(Pb N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq, n Na Aq)	
$\frac{1}{2}$	No. 456	6396
1	457	12678
2	458	11952
4	459	11064

No. 460	(Pb N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq, 2 K Aq)	= 12280 <sup>c</sup>
461	(Pb N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq, S O <sup>2</sup> Aq)	= 5448
463	(Pb C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> Aq, S O <sup>2</sup> Aq)	= 7656
470	(2 Ag N O <sup>3</sup> , Ba Aq)	= 17380
471	(Ag N O <sup>3</sup> , H Cl Aq)	= 15750
435	(Cu C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> Aq, Ba Aq)	= 14072.

## e. Partielle Zersetzungen.

No. 387	(K <sup>2</sup> S O <sup>4</sup> Aq, 2 N O <sup>2</sup> Aq)	= - 2968 <sup>c</sup>
388	(2 K N O <sup>3</sup> Aq, S O <sup>2</sup> Aq)	= + 709.

## 3. Doppelte Zersetzungen.

## α. Schwefelsaure Salze und Barytsalze.

R	(R S O <sup>4</sup> Aq, Ba Cl <sup>2</sup> Aq)		(R S O <sup>4</sup> Aq, Ba N <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq)	
2 Na	No. 376	5240 <sup>c</sup>	No. 383	4680 <sup>c</sup>
2 K	377	5280	384	(5648) *)
2 N H <sup>4</sup>	378	5408	385	5048
Mg	417	5600	423	4936
Mn	418	5600	.	.
Co	419	5688	.	.
Cd	420	5688	424	5128
Zn	421	5504	.	.
Cu	422	5616	425	5080
$\frac{2}{3}$ Be	440	6660	.	.
$\frac{1}{2}$ K Al	450	6407	.	.
$\frac{1}{2}$ K Cr	451	6136	.	.
$\frac{2}{3}$ Fe	452	9144	453	8592

\*) Bezüglich dieser Größe, die abnorm ist, sehe man den Text an angegebener Stelle.

R	(R SO <sup>4</sup> Aq, Ba C <sup>1</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> Aq)		(R SO <sup>4</sup> Aq, Ba C <sup>1</sup> H <sup>10</sup> . S <sup>2</sup> O <sup>8</sup> Aq)	
2 Na	No. 431	5040 <sup>c</sup>	No. 395	4884 <sup>c</sup>
2 Ka	432	5136	.	.
Co	.	.	426	5784
Zn	433	4609	.	.
Cu	434	4368	427	5736
$\frac{2}{3}$ Fe	455	6736	.	.

R	(R SO <sup>4</sup> Aq, Ba Cl <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq)		(R SO <sup>4</sup> Aq, Ba S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> Aq)	
2 Na	No. 394	4980 <sup>c</sup>	.	.
Mg	.	.	No. 428	5456 <sup>c</sup>
Cd	.	.	429	5900
Cu	430	5950	.	.
$\frac{2}{3}$ Fe	454	9340	.	.

## b. Einige andere Doppelzersetzungen.

R	(Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Aq, R Aq)	
Pb N <sup>2</sup> O <sup>8</sup>	No. 462	1712 <sup>c</sup>
Pb C <sup>1</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup>	464	2980
Sr Cl <sup>2</sup>	399	— 300
Ca Cl <sup>2</sup>	400	— 438

No. 465. (Pb C<sup>1</sup> H<sup>6</sup> O<sup>4</sup> Aq, 2 Na Cl Aq) = 136.

Aus diesen 126 calorimetrischen Bestimmungen in Verbindung mit einigen der in meinen früheren Arbeiten mitgetheilten, lässt sich nun die Neutralisationswärme der Basen in den verschiedenen Salzen auf die oben mitgetheilte Art ableiten. In den folgenden Tafeln stelle ich diese Größen zusammen, indem ich einige nicht bestimmte Glieder der verschiedenen Reihen in Analogie mit den bestimmten Gliedern ableiten werde. Durch einen Stern neben der Zahl werde ich solche calculirte Größen bezeichnen. Ich werde ferner neben den von mir bestimmten Werthen die Differenz angeben, um welche die von Favre und Silbermann



bestimmten Werthe von den meinigen abweichen, und schliesslich werde ich aus meinen früheren Mittheilungen die Neutralisationswärme der Natronsalze der verschiedenen Säuren, die hier nicht näher untersucht sind, herausholen. Die Neutralisationswärme werde ich in allen Fällen auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet angeben, so dass in den Formeln 1 Mol. der zweibasischen, aber 2 Mol. der einbasischen Säuren auftritt, wodurch die Vergleichung der Resultate bedeutend erleichtert wird.

1. Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

R	(R, $\text{H}^2\text{SO}^4\text{Aq}$ )		(R, $2\text{HClAq}$ )	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
$2\text{LiAq}$	31290 <sup>e</sup>	.	27700 <sup>e</sup>	.
$2\text{NaAq}$	31380	+ 240 <sup>e</sup>	27490	+2766 <sup>e</sup>
$2\text{KAq}$	31290	+ 876	27500	+3812
$2\text{TiAq}$	31130	.	44340 <sup>1)</sup>	.
$2\text{N Ae}^4\text{Aq}$	31010	.	.	.
$\overline{\text{Ba}}\text{Aq}$	36900 <sup>1)</sup>	+4486	27780	+2824
$\overline{\text{Sr}}\text{Aq}$	30710	.	27630	.
$\overline{\text{Ca}}\text{Aq}$	31140	.	27900	.
$\overline{\text{Mg}}$	31220	-2340	27690	-1250
$2\text{NH}^3\text{Aq}$	28150	+1230	24540	+2532
$2\text{N Ae}^3\text{Aq}$	28340	.	25040	.
$\overline{\text{Mn}}$	26480	-2330	22950	- 485
$\overline{\text{Ni}}$	26110	-2246	22580	-1756
$\overline{\text{Co}}$	24670	-1110	21140	- 392
$\overline{\text{Fe}}$	24920	-3176	21390	-1734

R	(R, H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> Aq)		(R, 2 H Cl Aq)	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
$\overline{\overline{\text{Cd}}}$	23820 <sup>c</sup>	—3340 <sup>c</sup>	20290 <sup>c</sup>	—4072
$\overline{\overline{\text{Zn}}}$	23410	—2500	19880	—3266
$\overline{\overline{\text{Cu}}}$	18440	—3000	14910	—2078
$\overline{\overline{\text{Pb}}}$	21060 <sup>1)</sup>	.	14360 <sup>1)</sup>	.
$\overline{\text{Cu}} \Theta$	18800	.	15270	.
$\overline{\text{Hg}} \Theta$	.	.	19420	.
$\overline{\text{Pb}} \Theta$	23500 <sup>1)</sup>	— 776	16790 <sup>1)</sup>	+5756
$\overline{\text{Ag}^2} \Theta$	14490	.	42380 <sup>1)</sup>	+3556
$\frac{1}{2} \overline{\overline{\text{Al}}}$	20990	+ 906	18640	.
$\frac{1}{2} \overline{\overline{\text{Be}}}$	16100	.	13640	.
$\frac{1}{2} \overline{\overline{\text{Cr}}}$	16440	.	13780	.
$\frac{1}{2} \overline{\overline{\text{Au}}}$	.	.	13680	.
$\frac{1}{2} \overline{\overline{\text{Fe}}}$	11250	+2222	11150	.

In den mit <sup>1)</sup> bezeichneten Fällen ist die gebildete Verbindung unlöslich, und die Präcipitationswärme des Niederschlages summirt sich der Neutralisationswärme hinzu.

## 2. Neutralisationswärme der Salpetersäure und Essigsäure.

R	(R, 2 N O <sup>3</sup> H Aq)		(R, 2 C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> Aq)	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
2 $\overline{\overline{\text{Na}}} \text{ Aq}$	27360 <sup>c</sup>	+3206 <sup>c</sup>	26370 <sup>c</sup>	+ 830 <sup>c</sup>
2 $\overline{\overline{\text{K}}} \text{ Aq}$	27540	+3480	26430	+1516
$\overline{\overline{\text{Ba}}} \text{ Aq}$	28260	+2460	26900	— 396
$\overline{\overline{\text{Mg}}}$	27520	—1840	*26400	

R	(R, 2 N O <sup>3</sup> H Aq)		(R, 2 C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> Aq)	
	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz	Thomsen	Favre und Silbermann Differenz
2 N H <sup>3</sup> Aq	24640 <sup>e</sup>	+2712 <sup>e</sup>	*23500 <sup>e</sup>	+1798
$\overline{\overline{\text{Cd}}}$	20320	-4088	.	.
$\overline{\overline{\text{Zn}}}$	*19830	-3184	18030	-2590
$\overline{\overline{\text{Cu}}}$	14890	-2060	12820	-2292
$\frac{2}{3} \overline{\overline{\text{Fe}}}$	11200	.	7990	.
$\overline{\overline{\text{Pb}}}$	15340	.	13120	+1216
Pb O	17770	+ 710	15460	.
Cu O	15250	.	13180	.
Ag <sup>2</sup> O	10880	+1532	.	.

Die Neutralisationswärme der salpetersauren Salze der fehlenden Glieder der Magnesiareihe lässt sich aus der der schwefelsauren Salze durch Subtraction von 3580<sup>e</sup>, und die der essigsauren Salze durch Subtraction von 5200<sup>e</sup> mit hinlänglicher Genauigkeit erhalten.

3. Neutralisationswärme der Unterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, Chlorsäure und Unterphosphorigen Säure.

## (R, Q Aq)

R	Q			
	S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> . H <sup>2</sup>	2 C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> . SO <sup>4</sup> . H	2 Cl O <sup>3</sup> . H	2 PH <sup>3</sup> O <sup>3</sup> . H
2 Na Aq	27070 <sup>e</sup>	26930 <sup>e</sup>	27520 <sup>e</sup>	30320 <sup>e</sup>
$\overline{\overline{\text{Ba}}}$ Aq	27760	27560	28050	30930
$\overline{\overline{\text{Mg}}}$	27540	*27650	.	.
$\overline{\overline{\text{Co}}}$	*21200	21120	.	.
$\overline{\overline{\text{Cd}}}$	20360	*20250	.	.
$\overline{\overline{\text{Cu}}}$	*14970	14840	15550	.
$\frac{2}{3} \overline{\overline{\text{Fe}}}$	.	.	10700	.

Die Neutralisationswärme der Unterschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure fällt mit derjenigen der Chlorwasserstoffsäure sehr nahe zusammen.

4. Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure.

R	(R, 2 SH <sup>+</sup> Aq)	(R, 2 SH <sup>-</sup> )
2 Na Aq	15480 <sup>e</sup>	10720 <sup>e</sup>
Ba Aq	15750	10990
2 NH <sup>+</sup> Aq	12390	7640

5. Neutralisationswärme der Natronsalze verschiedener Säuren.

In den ersten acht Abschnitten meiner neueren thermochemischen Arbeiten habe ich die Neutralisationsverhältnisse der Säuren einer umfassenden Untersuchung unterworfen. Aus den in dieser Untersuchung mitgetheilten Werthen werde ich hier diejenigen zusammenstellen, welche die Bildung der normalen Natronsalze betreffen. Auch in dieser Tafel werde ich alle Werthe auf 1 Mol. Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, angeben, so dafs alle diese Zahlen unter sich und mit den oben mitgetheilten vergleichbar werden. Ferner werde ich die Säuren nach der Gröfse der Neutralisationswärme in Gruppen ordnen, indem ich die neu hinzugekommenen Säuren in der Reihe einschalte. Die Resultate gelten natürlich alle für die Reaction der in Wasser gelösten Säure auf ebenfalls gelöstes Natronhydrat.

Normale Natronsalze.

Q	(2 Na OH Aq, Q Aq)
Fluorwasserstoffsäure 2 H. F	32540 <sup>e</sup>
Schwefelsäure H <sup>+</sup> . SO <sup>4</sup>	31380
Selensäure H <sup>+</sup> . S <sup>+</sup> O <sup>4</sup>	30390
Unterphosphorige Säure 2 (H. P O <sup>3</sup> H <sup>+</sup> )	30320

Q		(2 Na OH Aq, Q Aq)
Schweflige Säure	$H^2 \cdot SO^2$	28970*
Metaphosphorsäure	$2 (H \cdot PO^3)$	28750
Phosphorige Säure	$H^2 \cdot P O^3 H$	28370
Oxalsäure	$H^2 \cdot C^2 O^4$	28280
Chlorwasserstoffsäure	$2 (H \cdot Cl)$	27480
Bromwasserstoffsäure	$2 (H \cdot Br)$	27500
Jodwasserstoffsäure	$2 (H \cdot J)$	27350
Chlorsäure	$2 (H \cdot Cl O^2)$	27520
Salpetersäure	$2 (H \cdot N O^2)$	27360
Unterschwefelsäure	$H^2 \cdot S^2 O^6$	27070
Selenige Säure	$H^2 \cdot Se O^3$	27020
Chlorplatinsäure	$H^2 \cdot Pt Cl^6$	27220
Fluorsiliciumsäure	$H^2 \cdot Si Fl^6$	26620
Aetherschwefelsäure	$2 (H \cdot Ac SO^4)$	26930
Ameisensäure	$2 (H \cdot C H O^2)$	26400
Essigsäure	$2 (H \cdot C^2 H^3 O^2)$	26310
Paraphosphorsäure	$\frac{1}{2} (H^4 \cdot P^3 O^7)$	26370
Orthophosphorsäure	$H^2 \cdot P O^4 H$	27080
Orthoarsensäure	$H^2 \cdot As O^4 H$	27580
Citronensäure	$\frac{1}{2} (H^3 \cdot C^3 H^3 O^7)$	25470
Vveinsäure	$H^2 \cdot C^4 H^4 O^6$	25310
Bernsteinsäure	$H^2 \cdot C^4 H^4 O^4$	24160
Chromsäure	$H^2 \cdot Cr O^4$	24720
Kohlensäure	$H^2 \cdot C O^2$	20180
Borsäure	$H^2 \cdot B^3 O^4$	20010
Unterchlorige Säure	$2 (H \cdot Cl O)$	19370
Schwefelwasserstoffsäure	$2 (H \cdot S H)$	15480
Cyanwasserstoffsäure	$2 (H \cdot Cy)$	5530
Zinnsäure	$\frac{1}{2} (H^4 \cdot Sn O^4)$	4780
Kieselsäure	$\frac{1}{2} (H^4 \cdot Si O^4)$	2710

Mit Rücksicht auf die Neutralisationswärme der basischen und sauren Salze muß ich auf meine Specialuntersuchungen verweisen.

Die mitgetheilten Resultate enthalten ein bedeutendes Material für theoretische Betrachtungen, und ich werde in einem folgenden Abschnitte, worin ich das Phänomen der Neutralisation von einem allgemeinen Standpunkte aus discutiren werde, auf die Bedeutung dieser Zahlen näher eingehen. Es wird sich dann zeigen, daß hier viele einfache Relationen auftreten und über die Natur der Salze und ihrer Componenten interessante Aufschlüsse zu geben vermögen.  
Kopenhagen, im Mai 1871.

## II. *Untersuchung über die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle und über die Veränderung dieser Kräfte durch Wärme; von E. Edlund.*

(Schluß von S. 428.)

Wir gehen nun zu den eigentlichen Beobachtungen über.

### §. 4.

Eisen - Kupfer.

Versuch 1. Stromstärke =  $\text{tg } 23^{\circ} 38'$ . Der Strom wurde nach  $\frac{3}{4}$  Stunden umgewandt.

Ausschläge:	49,1	}	48,43
	49,0		
	46,6		
	42,6	}	45,20
	49,0		
	46,7	}	48,03
	49,7		
	Mittel		47,22.

Die unter Rubrik »Ausschläge« angeführten Zahlen bezeichnen die nach Millimetern berechneten Wege-Längen, die der Index während 45 Minuten zurücklegt. Wenn also der Strom das erste Mal umgewandt wurde, ging der Index  $49,1^{\text{mm}}$  nach der einen Seite. Wurde der Strom darauf umgewandt, ging derselbe  $49^{\text{mm}}$  zurück. Nach der bestimmten Zeit wurde der Strom abermals umgewandt, wobei der Index nach derselben Seite hin wie beim ersten Mal einen Ausschlag von 46,6 Scalentheilen gab. Wird nun das Mittel aus dem ersten und dem dritten Ausschlage genommen, zu diesem Mittel der zweite Ausschlag addirt, und dann diese Summe mit zwei dividirt, so erhält man 48,43. Auf diese Art sind die Mittelzahlen gebildet. Dieser Umweg war nothwendig, weil der Index eine eigene von der Richtung des Stromes unabhängige Bewegung hatte. Wie oben angeführt, entspricht die Einheit dieser Zahlen ungefähr  $0,002^{\circ}$  C.

*Versuch 2.* Stromstärke =  $\text{tg } 16^{\circ} 38'$ .

Ausschläge:	36,9	}	32,10
	30,5		
	30,5		
	39,7	}	33,48
	24,0		
	<hr/>		Mittel 32,79.

*Versuch 3.* Stromstärke =  $\text{tg } 16^{\circ} 55'$ .

Ausschläge:	32,4	}	33,42
	30,8		
	39,7		

*Versuch 4.* Stromstärke =  $\text{tg } 5^{\circ} 53'$ .

Ausschläge:	14,9	}	13,68
	10,2		
	19,4	}	13,20
	7,7		
	18,0		
	<hr/>		Mittel 13,44.



Versuch 5. Stromstärke =  $\text{tg } 5^{\circ} 53'$ .

Ausschläge:	7,2	}	13,33.
	16,2		
	13,7		

Wenn der Ausschlag im Versuche 2 auf gleiche Stromstärke wie im Versuch 3 reducirt wird, und ebenso der Ausschlag im Versuch 5 auf die Stromstärke im Versuch 4, so erhält man respective 133,38 und 14,05. Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen und aus dem direct für dieselben Stromstärken beobachteten, so erhält man für  $\text{tg } 16^{\circ} 55'$  den Ausschlag 33,40 und für  $\text{tg } 5^{\circ} 35'$  den Ausschlag 13,74.

Werden nun diese Beobachtungen auf die oben angegebene Art berechnet, so erhält man als Mittelwerthe  $\beta = 3,1825$  und aus den Beobachtungen bei der

Stromstärke =	$\text{tg } 16^{\circ} 55' \alpha = 125,0$
	$\text{tg } 5^{\circ} 53' = 135,6$
	$\text{tg } 23^{\circ} 38' = 136,9$
	<hr/>
	Mittel 132,5.

Mehre Monate nach den vorstehenden Versuchen und nachdem schon ein großer Theil der übrigen Metallcombinationen untersucht worden, wurde die Combination Eisen-Kupfer von neuem in den Apparat eingesetzt, und man stellte Versuche an, um unter andern auszumitteln, ob der Apparat während der langen Zwischenzeit möglicherweise eine Veränderung erlitten habe. Bei diesen Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch 6. Stromstärke =  $\text{tg } 27^{\circ} 10'$

Ausschläge:	4,1	}	54,35
	100,9		
	11,5		
	98,3		
	30,3	}	59,60
	80,0		
	41,5	}	57,95
			<hr/>
			Mittel 57,30.

Versuch 7. Stromstärke =  $\text{tg } 10^{\circ} 8'$ .

Ausschläge:	11,9	}	23,85
	38,0		
	7,5		
	24,3	}	22,65
	34,5		
	Mittel		23,25.

Wenn diese beiden Versuche auf die oben angegebene Art berechnet werden, erhält man für  $\beta = 1,625$  und  $\alpha = 133,4$ .

Nimmt man nun das Mittel aus den vier erhaltenen Werthen für  $\alpha$ , so ist das Schlusresultat  $\alpha = 132,73$ . Bei der Stromstärke =  $1 = \text{tg } 45^{\circ}$  entwickelt oder absorbiert sich also auf der Contactstelle zwischen Kupfer und Eisen eine Wärmemenge, welche in der angenommenen Einheit von der Zahl 132,73 repräsentirt wird.

Bei nachstehenden drei Versuchen wurde der Strom nach 15 Minuten umgewandt, also noch ehe die Temperatur Zeit hatte stationär zu werden. Bei allen nachfolgenden Versuchen sollen der Kürze wegen nur die reducirten Zahlen aufgeführt werden.

Versuch 8. Stromstärke =  $\text{tg } 28^{\circ}$ .

Ausschläge:	36,35
	36,00
	35,00
	35,93
	<hr/>
Mittel	35,82.

Versuch 9. Stromstärke =  $\text{tg } 10^{\circ}$ .

Ausschläge:	15,43
	15,20
	14,63
	15,38
	<hr/>
Mittel	15,16.

*Versuch 10.* Stromstärke = tg 18°

Ausschläge: 23,78

24,18

24,45

23,90

---

Mittel 24,08.

Wenn man hiernach  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  berechnet,  $\alpha$  und  $\beta$  bei den übrigen Versuchen entsprechend, so erhält man im Mittel  $\beta_1 = 3,1644$ , sowie aus den Beobachtungen

bei tg. 28°  $\alpha_1 = 92,74$

18° = 85,60

10° = 90,11

---

Mittel 89,48.

Wenn der positive Strom vom Kupfer zum Eisen ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Kupfer-Platin.

*Versuch 11.* Stromstärke = tg 12°.

Ausschläge: 9,13

9,73

10,95

---

Mittel 9,94.

*Versuch 12.* Stromstärke = tg 36° 45'.

Ausschläge: 31,90

31,10

---

Mittel 31,50.

*Versuch 13.* Stromstärke = tg 23° 55'.

Ausschläge: 19,38

19,53

---

Mittel 19,45.

Hiernach findet man  $\beta = 0,5445$  und aus dem Versuche 11  $\alpha = 47,34$

12 = 48,16

13 = 46,15

---

Mittel 47,22.

Die elektromotorische Kraft des Platinkupfers wird also durch 47,22 ausgedrückt.

Folgende zwei Versuche wurden mit einer 15 Minuten langen Pause zwischen den Beobachtungen gemacht.

Versuch 14. Stromstärke =  $\text{tg } 37^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 21,00  
18,43  
20,90  
20,88  
22,15

---

Mittel 20,67.

Versuch 15. Stromstärke =  $\text{tg } 15^{\circ} 30'$ .

Ausschläge: 7,98  
8,25  
7,80  
9,90  
7,32

---

Mittel 8,25.

Aus diesen beiden Versuchen erhält man  $\beta_1 = 0,3690$  und  $\alpha_1 = 30,17$ .

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Platin zum Kupfer ging, entstand daselbst Abkühlung.

#### Kupfer-Aluminium.

Versuch 16. Stromstärke =  $\text{tg } 29^{\circ} 52'$ .

Ausschläge: 18,10  
14,73  
16,20

---

Mittel 16,34.

Versuch 17. Stromstärke =  $\text{tg } 14^{\circ} 45'$ .

Ausschläge: 7,23  
8,05  
9,10

---

Mittel 8,13.

Versuch 18. Stromstärke =  $\text{tg } 41^{\circ} 50'$ .

Ausschläge: 23,70  
24,70  
23,73

---

Mittel 24,04.

Aus diesen drei Versuchen erhält man  $\beta = 0,4851$  und

aus dem Versuche 16	$\alpha = 31,40$
17	$= 30,65$
13	$= 31,65$
Mittel	31,23.

Einige Monate, nachdem diese Messungen ausgeführt waren, wurde die Combination Kupfer-Aluminium wieder in den Apparat gesetzt, und folgende zwei Versuche angestellt:

*Versuch 19.* Stromstärke =  $\text{tg } 38^{\circ} 15'$ .

Ausschläge: 21,03

21,30

Mittel 21,17.

*Versuch 20.* Stromstärke =  $\text{tg } 20^{\circ} 55'$ .

Ausschläge: 11,82

10,13

Mittel 10,98.

Wenn die zwei letzten Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man  $\beta = 0,3182$  und  $\alpha = 29,29$ .

Wird das Mittel aus den bei der Combination Kupfer-Aluminium erhaltenen vier Werthen von  $\alpha$  genommen, so erhält man als Resultat

$$\alpha = 30,77.$$

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Aluminium zum Kupfer ging, entstand daselbst Abkühlung.

Für jede der eben angeführten drei Metallcombinationen hat man drei Werthe von  $\alpha$  erhalten. Dafs diese drei Werthe innerhalb der Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler mit einander übereinstimmen, beweiset, dafs die angewandten Berechnungsformeln brauchbar sind. Eine mit der Combination Eisen-Kupfer angestellte Beobachtungsreihe, bei welcher zwei andere nicht versilberte Kupfer-Cylinder benutzt wurden, und welche deshalb hier als nicht unvergleichbar mit den übrigen Beobachtungen aufgenommen sind, lieferten fünf Werthe von  $\alpha$ , welche ebenfalls innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler mitein-

ander übereinstimmten. Dasselbe gilt auch von den Versuchen, bei denen die Beobachtungen nach einer Zwischenzeit von 15 Minuten angestellt wurden. Die fünf Werthe von  $\alpha$ , in der Combination Eisen-Kupfer unterscheiden sich nicht mehr von einander, als dafs man diese Verschiedenheiten als von Beobachtungsfehlern herrührend, betrachten kann.

## Kupfer-Gold.

Versuch 21. Stromstärke =  $\text{tg } 36^{\circ} 40'$ .

Ausschläge: 10,90

10,88

---

Mittel 10,89.

Versuch 22. Stromstärke =  $\text{tg } 40^{\circ} 45'$ .

Ausschläge: 13,00

11,98

---

Mittel 12,49.

Versuch 23. Stromstärke =  $\text{tg } 25^{\circ} 45'$ .

Ausschläge: 5,70

8,12

---

Mittel 6,91.

Wenn diese drei Versuche berechnet werden, erhält man  $\beta = 0$  und  $\alpha = 14,5$ . Dafs  $\beta$  hier  $= 0$  wird, und folglich die Ausschläge proportional der Stromstärke werden, kommt ohne Zweifel daher, dafs die Temperatur-Erhöhung in den Cylindern sehr geringe ist, weil die Wärmeentwicklung in den Drähten, die gute Elektricitäts-Leiter sind, sehr unbedeutend wird. Die Abkühlung der Cylinder wird dann proportional dem Temperatur-Ueberschuß in den Wänden, und dieser Ueberschuß proportional der eingeschlossenen Luft.

Werden nun diese drei Versuche in Voraussetzung der Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Stromstärken berechnet, so erhält man folgende Vergleichung der beobachteten und berechneten Zahlen.

Beobachtet	Berechnet
6,91	6,99
10,89	10,80
12,49	12,49.

Eine andere mit den vorhin genannten nicht versilberten Cylindern angestellte Beobachtungs-Reihe, welche hier nicht aufgenommen ist, gab für Kupfer-Gold  $\alpha = 12,56$ . Die Reihe, welche mit denselben Cylindern mit Eisen-Kupfer ausgeführt wurde, gab bei dieser Combination  $\alpha = 115,73$ . Diese beiden Werthe sind geringer als die, welche vorhin angeführt sind, nämlich: 14,5 und 132,73. Werden die ersteren in die letzteren dividirt, so erhält man:

$$\frac{14,50}{12,56} = 1,154 \text{ und } \frac{132,73}{115,73} = 1,147;$$

welche Quotienten als gleich angesehen werden können. Diese vier Reihen bestätigen sich also gegenseitig.

Nachfolgende Versuche wurden mit derselben Combination Kupfer-Gold mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beobachtungen angestellt:

*Versuch 24.* Stromstärke = tg 33° 0'.

Ausschläge: 6,33

7,90

6,98

7,58

6,70

---

Mittel 7,10.

*Versuch 25.* Stromstärke = tg 43° 15'.

Ausschläge: 9,20

10,33

9,38

9,45

9,70

---

Mittel 9,61.

Wenn diese zwei Versuchs-Resultate berechnet werden, erhält man  $\beta_1 = 0$  und aus den Beobachtungen

bei der Stromstärke = tg 33°  $\alpha = 10,93$

43° 15' = 10,22

---

Mittel 10,58.



Wenn der positive Strom vom Golde zum Kupfer ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Kadmium - Kupfer.

Versuch 26. Stromstärke =  $\text{tg } 39^{\circ} 50'$ .

Ausschläge: 6,00

5,05

6,15

---

Mittel 5,73.

Darauf wurden folgende Versuche mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beobachtungen gemacht:

Versuch 27. Stromstärke =  $\text{tg } 39^{\circ} 50'$ .

Ausschläge: 4,10

4,38

4,15

---

Mittel 4,21.

Versuch 28. Stromstärke =  $\text{tg } 24^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 2,48

1,70

2,23

1,60

2,10

2,40

1,95

---

Mittel 2,07.

Wenn  $\beta_1$  und  $\alpha_1$  aus den Versuchen 27 und 28 berechnet werden, erhält man  $\beta_1 = 0$  und aus dem

Versuche 27  $\alpha_1 = 5,05$

28  $= 4,65$

---

Mittel  $\alpha_1 = 4,85$ .

Aus dem Versuche 26 erhält man, da  $\beta$  hier  $= 0$  seyn muß,

$$a = 6,87.$$

Wenn der positive Strom vom Kupfer zum Kadmium ging, entstand Abkühlung auf der Contact-Stelle.

## Kupfer-Blei.

Versuch 29. Stromstärke =  $\text{tg } 36^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 14,88

14,45

---

Mittel 14,67.

Versuch 30. Stromstärke =  $\text{tg } 20^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 7,53

7,57

---

Mittel 7,55.

Wenn diese Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man  $\beta = 0,1419$  und  $\alpha = 20,93$ .

Nachfolgende zwei Versuche wurden mit 15 Minuten Zeit zwischen den Beobachtungen angestellt.

Versuch 31. Stromstärke =  $\text{tg } 36^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 10,03

9,48

10,80

10,40

9,58

---

Mittel 10,06.

Versuch 32. Stromstärke =  $\text{tg } 20^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 6,80

4,78

5,90

5,38

---

Mittel 5,72.

Hieraus erhält man  $\beta_1 = 0,8067$  und  $\alpha_1 = 16,53$ .

Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Blei zum Kupfer ging, entstand Abkühlung daselbst.

## Kupfer-Wismuth.

Versuch 33. Stromstärke =  $\text{tg } 8^{\circ} 20'$ .

Ausschläge: 115,63

111,50

116,78

---

Mittel 114,64.

Versuch 34. Stromstärke =  $\text{tg } 12^{\circ} 0'$ .

Ausschläge:	157,65
	174,95
	179,98
Mittel	170,86.

Versuch 35. Stromstärke =  $\text{tg } 5^{\circ} 15'$ .

Ausschläge:	75,65
	71,78
	62,90
Mittel	70,11.

Wenn diese drei Versuche auf gewöhnliche Art berechnet werden, erhält man  $\beta = 0$  und  $\alpha = 783,1$ .

Wenn man mit diesem Werth von  $\alpha$  die Ausschläge der verschiedenen Stromstärken berechnet, und das Resultat mit den beobachteten Ausschlägen vergleicht, so erhält man:

Beobachtet	Berechnet
114,64	114,71
170,86	166,45
70,11	71,96.

Dafs  $\beta$  hier = 0 wurde, und also die Ausschläge sich proportional den Stromstärken erwiesen, kam ohne Zweifel daher, dafs die angewandten Stromstärken relativ klein waren. Die Wärmeentwicklung im Drahte war deshalb unbedeutend und der Temperatur-Ueberschufs der Cylinder geringe, weshalb auch die Abkühlung proportional dem Temperatur-Ueberschufs wurde.

Wenn der positive Strom vom Wismuth zum Kupfer ging, entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

#### Kupfer-Zinn.

Die Beobachtungen in den beiden nachfolgenden Versuchen wurden mit einer Zwischenzeit von 15 Minuten ausgeführt.

Versuch 36. Stromstärke =  $\text{tg } 40^\circ 0'$ .

Ausschläge:	15,18
	14,78
	12,35
	16,73
	17,25
	16,15
	11,08

Mittel 14,79.

Eine andere bei derselben Stromstärke angestellte Reihe und ebenso sieben Bestimmungen enthaltend, ergab als Mittel 14,40. Folglich erhielt man aus diesen beiden Reihen als Mittel 14,60.

Versuch 37. Stromstärke =  $\text{tg } 20^\circ 0'$ .

Ausschläge:	9,60
	5,40
	8,98
	4,18
	3,25
	5,55
	7,35

Mittel 6,33.

Wenn die Resultate dieser Versuche berechnet werden, so erhält man  $\beta_1 = 0$  und

aus dem Versuche 36  $\alpha_1 = 17,40$

37  $= 17,39$

Mittel 17,40.

Die Ursache der Variationen in den Ausschlägen, wenn die Beobachtungen nach einer Zeit von 15 Minuten gemacht werden, ist vorstehend angegeben worden.

Wenn der positive Strom durch die Löthstelle vom Zinn zum Kupfer ging, entstand Abkühlung daselbst.

Kupfer-Silber.

In nachfolgenden Versuchen wurden die Beobachtungen nach einer Zwischenzeit von 15 Minuten angestellt.

*Versuch 38.* Stromstärke =  $\text{tg } 39^{\circ} 23'$ .

Ausschläge: 0,81  
 0,69  
 0,57  
 0,81  
 0,85

---

Mittel 0,75.

Bei der Stromstärke =  $\text{tg } 45^{\circ}$  erhält man  $\alpha_1 = 0,91$ .

Wenn der positive Strom auf der Contactstelle vom Silber zum Kupfer ging, entstand Abkühlung.

#### Zink-Silber.

Die Beobachtungen nach Verlauf von 15 Minuten.

*Versuch 39.* Stromstärke =  $\text{tg } 39^{\circ} 0'$ .

Ausschläge: 0,85  
 0,93  
 1,00

---

Mittel 0,93.

Bei der Stromstärke =  $\text{tg } 45^{\circ}$  erhält man  $\alpha_1 = 1,15$ .

Ging der positive Strom vom Silber zum Zink, so entstand Abkühlung auf der Contactstelle.

Für die Combination *Zink-Kupfer* mußte also  $\alpha_1$  in Folge der beiden letzten Versuche = 0,24 werden.

#### Platin-Palladium.

Da ich vermuthete, daß die elektromotorische Kraft zwischen Palladium und Platin geringer seyn würde, als zwischen den erstgenannten und einigen andern der vorher untersuchten Metalle, so wurden diese beiden mit einander zusammengelöthet. Weil der Palladium-Draht, den ich zur Hand hatte, eben nur hinreichte, um den einen Kupfercylinder damit zu versehen, wurde in den andern Cylinder ein Platindraht gesetzt, der nicht mit einem andern zusammengelöthet war. Es schien mir nämlich, daß die Unannehmlichkeiten, welche durch kleine Variationen in der Stromstärke entstehen, leichter vermieden werden könnten, wenn der Strom die beiden Cylinder in Drähten durchlau-

fen mußte, welche beinahe gleichen Leitungs-Widerstand hatten, als wenn der Strom nur durch den einen Cylinder gehen sollte. Aus dem Vorhergehenden ist klar, daß, wenn sich nur in dem einen Cylinder eine Löthstelle befindet, der Ausschlag nur halb so groß werden kann, als wenn in beiden Löthstellen vorhanden sind, von denen die eine erwärmt und die andere abgekühlt wird. Das in diesem Falle erhaltene Resultat muß also mit zwei multiplicirt werden, um mit den früheren vergleichbar zu werden.

Versuch 40. Stromstärke =  $\text{tg } 18^\circ 15'$ .

Ausschläge: 7,53

9,35

---

Mittel 8,44.

Da die Stromstärke nicht besonders groß ist, so kann der Ausschlag als proportional derselben angesehen werden, wonach man für die Stromstärke =  $\text{tg } 45^\circ \frac{\alpha}{2} = 25,60$  erhält, und folglich  $\alpha = 51,20$ .

Ging der positive Strom vom Palladium zum Platin, so entstand Abkühlung auf der Löthstelle.

Wenn man für die Metall-Combinationen, für welche sowohl  $\alpha$  wie  $\alpha_1$  bestimmt wurden, diese beiden Größen mit einander vergleicht, so findet man, daß im Mittel  $\alpha = 1,42 \alpha_1$ . Man kann also aus der letzteren die erstere erhalten, und also auch den Werth von  $\alpha$  für die Combinationen bekommen, für welche diese Größe nicht durch directe Beobachtungen bestimmt worden. Auf diese Art erhält man für die Combinationen:

Eisen-Kupfer	$1,42 \alpha_1 =$	127,06
Kadmium-Kupfer	" =	6,89
Kupfer-Gold	" =	15,02
Kupfer-Blei	" =	23,47
Kupfer-Platin	" =	42,84
Kupfer-Zinn	" =	24,71
Kupfer-Silber	" =	1,29
Zink-Kupfer	" =	0,34.

Au  
wir, d  
der S  
durch  
verurs  
z. B.  
vom I  
elektro  
vorzul  
Conta  
tiv ele  
Satz,  
nach  
kein S  
perate  
und C  
A un  
man  
den v  
sche  
Metal  
Die u  
Kraft

Aus der Theorie der Peltier'schen Phänomene wissen wir, daß auf der Contact-Stelle Abkühlung entsteht, wenn der Strom dieselbe Richtung hat wie derjenige, welcher durch die elektromotorische Kraft auf der Contact-Stelle verursacht wird. Weil Abkühlung auf der Contact-Stelle z. B. zwischen Eisen und Kupfer entsteht, wenn der Strom vom Kupfer zum Eisen geht, so bedeutet dies, daß die elektromotorische Kraft auf dieser Stelle einen Strom hervorzubringen sucht, der vom Kupfer zum Eisen geht. Beim Contact wird also das Eisen positiv und das Kupfer negativ elektrisch. Ueberdies ist es ein bekannter Erfahrungssatz, daß, wenn mehre Metalle *A*, *B*, *C* usw. der Reihe nach mit einander in einen Ring zusammengelöthet sind, kein Strom entsteht, wenn alle Contact-Stellen gleiche Temperatur haben. Die elektromotorische Kraft zwischen *A* und *C* muß deshalb ebenso groß seyn wie die zwischen *A* und *B*, sammt *B* und *C* zusammen genommen. Bringt man diese beiden Sätze in Anwendung, so erhält man aus den vorübergehenden Bestimmungen folgende elektromotorische Reihe, welche mit dem positivsten der untersuchten Metalle anfängt, und mit dem negativsten derselben schließt. Die untenstehenden Zahlen bezeichnen die elektromotorische Kraft jedes Metalles beim Contact mit Kupfer:

	$\alpha$	$142\alpha_1$	Mittel
Eisen	{ 132,50 133,40	127,06	130,99
Kadmium	6,87	6,89	6,88
Zink	—	0,34	0,34
Kupfer	0,00	0,00	0,00
Silber	—	1,29	1,29
Gold	14,50	15,03	14,76
Blei	20,93	23,47	22,20
Zinn	—	24,71	24,71
Aluminium	30,77	—	30,77
Platin	47,22	42,84	45,03
Palladium	96,23	—	96,23
Wismuth	78,31	—	783,1.



## §. 5.

Die Metall - Combinationen, deren elektromotorische Kräfte in dem vorhergesagten bestimmt wurden, wurden auch in Hinsicht ihrer thermo-elektrischen Eigenschaften untersucht. Da jede Combination mit Ausnahme von Platin-Palladium aus zwei Doppeldrähten bestand, so wurde zuerst einer von jeder Combination vorgenommen. Nachdem alle diese durchgegangen waren, wurden auch die übrigen untersucht, theils um die ersteren Bestimmungen zu controliren, theils um nachzusehen, ob die Drähte, die zu einer Combination gehörten, möglicherweise etwas verschieden von einander wären. Diefes war auch bei einigen der Fall, und für diese wurde aufs neue eine Bestimmung mit jedem Drahtpaar gemacht. Die Untersuchung wurde auf folgende Art bewerkstelligt: In der Nähe der Löthstelle wurde jeder Draht rechtwinklig gebogen, so dafs die beiden Drähte parallel wurden, und einen Abstand von ungefähr 10<sup>mm</sup> von einander bekamen. Die Löthstelle war in der Mitte des Stückes, welches dieselben vereinigte. Da die Wismuthstange nicht gebogen werden konnte, so wurde der damit zusammengelöthete Kupferdraht statt ihrer zweimal in der Nähe der Löthstelle rechtwinklig gebogen. In dieser Combination lag also die Löthstelle in der Nähe des Mittelstückes zwischen den beiden Drähten, statt in der Mitte derselben. Die auf diese Art zubereiteten Drähte wurden durch den Kork in eine gröfsere Proberöhre von Glas eingesetzt, und durch denselben Kork führte man auch ein empfindliches Thermometer, so dafs dessen kleine Kugel sich mit ihrer Mitte gegen die Löthstelle stützte. Die Proberöhre war durch ein Loch in der Mitte eines dünnen Holzdeckels gesteckt, welcher auf ein gröfseres mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäfs gelegt wurde. Damit das Wasser durch die Luft im Zimmer nur langsam erwärmt werden konnte, war das Glasgefäfs mit einem Lager von Baumwolle umgeben. Die freien Enden der beiden durch den Kork der Proberöhre gehenden und vertikal aufsteigenden Me-

talldrä  
gesteck  
die Le  
Holzd  
Therm  
dungs  
und d  
stopft  
peratu  
Temp  
äufser  
röhre  
tersuc  
Leitu  
Kupf  
Meta  
Weg  
ducti  
die  
mete  
stat  
doch  
vielf  
zu v  
auf  
lesen  
so  
wirk  
halt  
Spi  
sen  
gab  
the  
Ve  
Au  
ein  
ste

talldrähte wurden durch den Boden einer kleiner Holzdose gesteckt, und dort durch kleine Klemmschrauben durch die Leitungsdrähte mit dem Magnetometer vereinigt. In die Holzdose wurde ein zweites, dem ersteren völlig gleiches Thermometer gesteckt, so daß dessen Kugel den Verbindungsstellen nahe kam. Die Löcher im Boden der Dose und die obere Seite derselben wurden mit Baumwolle verstopft, um die Luftströmungen von außen, welche die Temperatur plötzlich verändern konnten, abzuhalten. Diese Temperatur war übrigens ungefähr dieselbe, wie die der äußeren Luft. Die Temperatur der Löthstelle in der Proberröhre war bei allen Versuchen ungefähr  $+ 10^{\circ}$ . Zur Untersuchung des galvanischen Leitungsvermögens war in die Leitung zum Magnetometer eine Rolle mit übersponnenem Kupferdrahte eingeschaltet. In dieser konnte ein in eine Metallröhre eingeschobener Stahl-Magnet eine bestimmte Wege-Länge auf und nieder geführt werden. Da die Inductionskraft auf diese Art unverändert blieb, so mußten die mit dem Inductor erhaltenen Ausschläge im Magnetometer proportional dem Leitungsvermögen seyn. Ein Rheostat war ebenfalls in die Leitung eingeschaltet, welcher jedoch nur bei der Combination Wismuth-Kupfer, die einen vielfach größeren Ausschlag als die anderen gab, angewandt zu werden brauchte. Das Magnetometer, dessen Ausschläge auf die gewöhnliche Weise mit Fernrohr und Scale abgelesen wurden, hatte ein vollkommen astatisches Nadelsystem, so daß die erdmagnetische Kraft nicht auf dasselbe einwirken konnte. Die nöthige Richtkraft wurde dadurch erhalten, daß das Nadelsystem mit dem dazu gehörenden Spiegel an einem feinen Silberdrahte aufgehängt war, dessen Torsionskraft dem Systeme eine bestimmte Richtung gab. Diese Art der Aufhängung führt den wichtigen Vortheil mit sich, daß man durchaus unabhängig ist von den Veränderungen in der erdmagnetischen Deklination. Die Ausschläge sind proportional der Stromstärke. Wurde ein neues Drahtpaar eingesetzt, so wartete man mit der ersten Beobachtung eine längere Zeit, bis die Contactstellen

dieselbe Temperatur, die das dazu gehörende Thermometer zeigte, annehmen konnten, worauf die Beobachtungen nach kürzeren Zwischenzeiten auf einander folgten. Es war möglicherweise bei diesen Beobachtungen zu befürchten, daß im Drahte eine Wärmeleitung von den wärmeren zu den kälteren Theilen stattfand; und daß deshalb die Contactstellen nicht ganz dieselbe Temperatur hatten, die das Thermometer angab, dessen Wärmegrad theilweise auch von der der umgebenden Luft abhängig war. Um zu prüfen, ob dieß der Fall wäre, wurden die Drähte einiger Combinationen mit Drähten derselben Art verlängert, so daß der Abstand von der genannten Holzdose bis zum Korke in der Proberöhre mehr als doppelt so groß wie vorher wurde; aber der Ausschlag blieb unverändert. Der vermuthete Anlaß zu Fehlern war also nicht da. Im Nachfolgenden sind alle Beobachtungen, welche dieselbe Metall-Combination betreffen, auf einer Stelle angeführt, obgleich sie nicht zu gleicher Zeit gemacht wurden.

*Versuch 41.*

## Kupfer-Zinn.

## No. 1.

Temperaturdifferenz auf d. Contact- Stelle	Ausschläge der Magneto- meter	Leitungsvermögen (Ausschläge mit dem Inductor)
8,7	35,0	
8,6	34,0	166,0
8,4	32,0	166,0
8,4	32,5	Mittel 166,0.
8,4	Mittel 33,48	

Mittel 8,5

*Versuch 42.*

## No. 2.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7,9	33,2	
7,7	32,0	167,5
7,6	31,9	167,5
7,5	30,6	Mittel 167,5.
Mittel 7,68	Mittel 31,93	

Wenn man aus den Ausschlägen in diesen beiden Versuchen berechnet, was sie hätten werden müssen, wenn der Temperatur-Unterschied  $10^{\circ}$  und das Leitungsvermögen 160 gewesen, so erhält man für die erste Combination

$$u = 37,96 \text{ und} \\ \text{für die zweite} = 39,72 \\ \text{Mittel } 38,84.$$

## Versuch 43.

## Kupfer-Silber.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
9 <sup>o</sup> ,0	1,2	166,0
8,4	1,2	167,0
8,3	1,2	167,0
8,1	1,2	Mittel 166,7.
Mittel 8,45	Mittel 1,2	

## Versuch 44.

No. 2.

8 <sup>o</sup> ,8	2,2	168,0
8,7	2,2	168,0
8,2	2,1	168,0
8,1	2,1	
Mittel 8,45	2,15	

Wenn  $u$  aus diesen beiden Versuchen berechnet wird, so erhält man:

$$\text{für No. 1 } u = 1,36 \text{ und} \\ 2 \quad = 2,42 \\ \text{Mittel} = 1,89.$$

## Versuch 45.

## Kupfer-Aluminium.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7 <sup>o</sup> ,4	32,0	167,0
7,2	31,0	167,0
7,3	31,5	167,0
7,3	31,0	
Mittel 7,3	31,38.	

**Versuch 46.**

	No. 2.	
8°,1	37,3	168,0
7 ,9	36,7	168,0
7 ,9	35,0	168,0
7 ,8	34,6	
Mittel 7 ,93	35,9	

Hiernach in No. 1  $u = 41,18$ 

2 = 43,12

Mittel 42,15.

**Versuch 47.**

K a d m i u m - K u p f e r.

	No. 1.	
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
9°,6	10,5	
9 ,5	10,1	167,0
9 ,3	10,0	166,5
9 ,1	9,8	166,8
8 ,9	9,7	
Mittel 9 ,28	10,02.	

**Versuch 48.**

	No. 1.	
10°,4	10,5	166,0
10 ,3	10,0	
10 ,4	10,2	
10 ,2	10,2	
9 ,9	10,5	
Mittel 10 ,24	10,28.	

**Versuch 49.**

	No. 2.	
8°,9	9,0	167,5
8 ,6	8,2	167,5
8 ,2	8,3	167,5
8 ,1	7,5	
Mittel 8 ,45	8,25.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 10,36$
"	$= 9,68$
No. 2	$= 9,33$
	<hr/> Mittel 9,79.

Versuch 50.

Kupfer-Platin.

No. 1.		
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8 <sup>o</sup> ,6	51,0	
8,6	50,5	166,0
8,5	50,5	163,5
8,3	50,0	164,8.
<hr/> Mittel 8,5	<hr/> 50,5.	

Versuch 51.

No. 2.		
7 <sup>o</sup> ,8	47,0	168,0
7,4	47,0	168,0
7,3	45,5	168,0
7,2	45,0	
<hr/> Mittel 7,53	<hr/> 46,13.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 57,68$
No. 2	$= 59,13$
	<hr/> Mittel 58,41.

Versuch 52.

Kupfer-Gold.

No. 1.		
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8 <sup>o</sup> ,7	21,5	
8,4	20,0	166,0
8,0	19,3	
7,9	20,3	
<hr/> Mittel 8,25	<hr/> 20,28.	

*Versuch 53.*

No. 2.

8°,8	22,0	167,0
8°,4	21,5	167,0
8°,3	20,5	<u>167,0</u>
8°,2	21,0	
Mittel 8°,43	<u>21,26.</u>	

Hiernach erhält man aus

No. 1  $u = 23,69$ No. 2  $= 24,15$ Mittel 23,92.*Versuch 54.*

Eisen - Kupfer.

No. 1.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
6°,0	88,2	164,5
6°,0	84,0	166,0
5°,8	84,8	<u>165,3</u>
5°,7	82,5	
5°,7	<u>84,88</u>	

Mittel 5°,84.*Versuch 55.*

No. 1.

7°,9	119,5	166,0
7°,7	117,5	167,0
7°,7	117,0	<u>166,5</u>
7°,4	116,3	
Mittel 7°,68	<u>117,8.</u>	

*Versuch 56.*

No. 2.

8°,3	126,4	166,0
8°,4	127,0	166,0
8°,3	127,8	<u>166,0</u>
8°,3	127,0	
Mittel 8°,33	<u>127,05.</u>	

*Versuch 57.*

	No. 1.	
7°,8	121,5	165,0
7,6	117,5	166,1
7,5	116,5	166,0
7,4	115,0	<u>165,7.</u>
Mittel 7,58	117,4.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$n = 140,7$
"	$= 147,4$
No. 2	$= 147,0$
"	$= 149,6$
	<u>Mittel 146,18.</u>

*Versuch 58.*

## Kupfer-Blei.

	No. 1.	
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
5°,7	17,0	
5,8	17,0	167,0
5,8	17,0	167,0
5,9	17,0	<u>167,0.</u>
Mittel 5,8	17,0.	

*Versuch 59.*

	No. 1.	
9°,0	24,5	166,5
8,8	24,0	168,0
8,5	23,0	<u>167,3</u>
8,4	23,8	
Mittel 8,68	23,83.	

*Versuch 60.*

	No. 2.	
8°,4	26,1	166,5
8,0	24,8	165,5
7,9	24,5	<u>166,0</u>
7,7	23,5	
Mittel 8,0	24,73.	



**Versuch 61.**

	No. 2,	
6°,7	17,0	
6,5	17,0	166,0
6,4	16,9	167,0
6,2	16,0	165,5
Mittel 6,45	16,73.	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 28,08$	} 27,17
"	$= 26,26$	
No. 2	$= 29,79$	} 27,36
"	$= 24,93$	
	Mittel 27,27	

**Versuch 62.**

Kupfer-Wismuth.

	No. 1.	
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
8°,3	297,0	64,5
8,1	288,8	64,0
7,9	282,5	64,5
7,7	276,0	64,5
Mittel 8,0	286,08	64,4.

**Versuch 63.**

	No. 1.	
7°,9	285,0	64,5
7,9	275,0	63,0
7,7	268,0	65,0
7,5	258,7	64,2
Mittel 7,75	271,7.	

**Versuch 64.**

	No. 2.	
9°,1	290,0	64,5
8,8	286,0	65,5
8,7	282,0	64,5
8,4	276,0	66,5
Mittel 8,75	283,5	65,3.

## Versuch 65.

	No. 2.	
6°,8	216,3	
6,6	217,0	65,3
6,8	215,0	
6,8	216,0	
Mittel 6,75	216,08	

Hiernach erhält man aus

No. 1	$u = 888,4$	} 881,05
"	$= 873,7$	
No. 2	$= 793,9$	} 789,15
"	$= 784,4$	
	Mittel 835,10.	

Der grofse Unterschied in thermoelektrischer Hinsicht zwischen den beiden Combinationen Wismuth-Kupfer ist der Beachtung werth. Ohne Zweifel ist die Ursache hierzu die krystallinische Beschaffenheit des Wismuths. Es ist eine bekannte Sache, dafs Wismuth und Antimon nach den verschiedenen Krystallflächen eine verschiedene thermoelektrische Kraft haben. Die Krystalle, welche auf der Contactstelle mit dem Kupfer in Berührung kommen, können eine verschiedene Lage in den beiden Combinationen haben.

## Versuch 66.

## Zink-Silber.

	No. 1.	
Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
10°,0	3,2	165,5
9,9	3,0	165,5
9,7	3,0	165,5
9,5	3,0	
Mittel 9,78	3,03.	

## Versuch 67.

	No. 2.	
7°,6	2,0	168,0
7,4	1,8	168,7
7,2	1,5	168,2
7,1	1,7	168,3
Mittel 7,33	1,75.	

Hiernach erhält man aus

$$\text{No. 1} \quad u = 3,02$$

$$\text{No. 2} \quad = 2,27$$

---


$$\text{Mittel } 2,65.$$

*Versuch 68.*

Platin-Palladium.

Temperaturdifferenz	Ausschläge	Leitungsvermögen
7°,3	41,8	166,0
7,3	43,0	166,0
7,1	42,6	166,0
7,3	43,0	
Mittel 7,25	42,6.	

Hiernach erhält man

$$u = 56,63.$$

Der thermoelektrische Strom ging in jeder Combination auf der wärmeren Contactstelle von dem letztgenannten Metall zum ersten, also vom Kupfer zum Eisen, vom Wismuth zum Kupfer usw. Folglich hat man für die untersuchten Metall-Combinationen folgende thermoelektrische Reihe. Die nebenstehenden Zahlen bezeichnen die thermoelektrische Kraft bei der Berührung mit Kupfer.

Eisen	146,18
Kadmium	9,79
Zink	0,76
Kupfer	0,00
Silber	1,89
Gold	23,92
Blei	27,27
Zinn	38,84
Aluminium	42,15
Platin	58,41
Palladium	115,04
Wismuth	835,10.

Die Metalle befolgen also in der elektromotorischen und in der thermoelektrischen Reihe dieselbe Ordnung.

## §. 6.

Wenn man die elektromotorische Reihe, wie sie in dem Vorhergehenden bestimmt worden, mit der elektrischen Spannungs-Reihe vergleicht, wie sie von Volta, Pfaff, Peclét und Anderen dargestellt wurde, so findet man nicht die geringste Uebereinstimmung zwischen denselben. So ist z. B. nach Volta's Spannungs-Reihe Zink positiv gegen Eisen, aber nach dem Vorhergehenden ist dies Verhältniß umgekehrt; nach der Spannungs-Reihe ist Wismuth positiv gegen Platin, da hingegen nach der eben dargestellten Reihe Wismuth weit auferhalb des Platins nach der negativen Seite liegt; Zinn und Blei sind nach der Spannungs-Reihe positiver als Kupfer, aber nach dem Obigen findet das Gegentheil statt usw. Die Ursache dieser mangelnden Uebereinstimmung ist jedoch nun nicht mehr so schwer zu finden. Grove's Gassäule und die galvanische Polarisation sind Beweise dafür, daß die Gase bei der Berührung mit festen Körpern elektromotorisch sind. Daß bei der galvanischen Polarisation eine wirklich contact-elektromotorische Kraft durch Berührung der Gase mit den Polflächen entsteht, glaube ich in einem früheren Aufsätze bewiesen zu haben <sup>1)</sup>. Der entstandene Polarisationsstrom kann nicht von der chemischen Wirksamkeit im Polarisationsgefäße hergeleitet werden, sondern hat seine wahre Ursache in der Bekleidung der Polflächen mit den abgelagerten Gasen. Da nun die Gase bei der Berührung mit festen Körpern elektromotorisch sind, so ist die Ursache der Verschiedenheit zwischen den beiden Reihen gegeben. Die Versuche, auf welche die Aufstellung der Spannungs-Reihe sich gründet, sind in einem luftvollen Raume angestellt. Wenn man also mit Hülfe des Elektroskops den elektrischen Zustand einer Scheibe von z. B. Kupfer und Zink untersucht, so hat man nicht nur Contact zwischen den beiden Metallen untereinander, sondern auch zwischen diesen und

1) *Ofversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* für 1867, S. 95. *Pogg. Ann.* Bd. 131, S. 586.

der umgebenden Luft. Da die festen Körper das Vermögen besitzen, die Gase auf ihrer Fläche mehr oder weniger zu condensiren und festzuhalten, so wird das Resultat im Allgemeinen dasselbe, auch wenn der Versuch in einem mehr oder weniger vollständigen Vacuum angestellt wird, weil die Gase auf diese Weise nicht ganz und gar von der Fläche des festen Körpers entfernt werden können. Man hat also bei diesen Versuchen drei Contacte in Betracht zu ziehen, welche alle elektromotorisch sind. Der im Elektroskop erhaltene Ausschlag ist ein Maass der Resultante dieser drei Kräfte. Der Ausschlag ist also nicht eine Folge des Metall-Contactes allein, sondern aller drei zusammen, und es ist deshalb nicht zu verwundern, dass die beiden Reihen nicht übereinstimmen. Dass die auf den Metallflächen condensirten Gase nicht ohne Einwirkung auf die elektroskopischen Versuche sind, auf welche die Spannungs-Reihe sich gründet, ist keine neue Behauptung. Wie vorhin gesagt, ist sie schon als ein Einwurf gegen die Richtigkeit der Contact-Theorie hingestellt worden. Aber recht deutlich ist die Grösse des Einflusses der Gase hierbei erst geworden, nachdem die wirkliche elektromotorische Reihe, wie sie durch den Metallcontact allein sich ergibt, aufgestellt wurde.

Diesen angeführten Gründen gemäß ist man mit voller Sicherheit zu nachstehender Behauptung berechtigt:

1. *Die elektrische Spannungs-Reihe der Metalle, wie sie, gegründet auf elektroskopische Versuche, aufgestellt worden ist, steht in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit den elektromotorischen Kräften beim Contact der Metalle, weshalb man von dieser Reihe nicht auf die Grösse oder die Beschaffenheit dieser Kräfte schliessen kann.*

Aus diesem Satz geht unmittelbar der folgende hervor:

2. *Die Ordnung der Metalle in der elektromotorischen und thermoelektrischen Reihe ist vollkommen dieselbe.*

Die Gleichheit zwischen den beiden Reihen deutet auf einen nähern Zusammenhang zwischen den elektromotorischen und thermoelektrischen Kräften hin. Die contact-

elektrische  
cität  
gesel  
den  
könn  
türlich  
Bew  
meng  
Temp  
rimer  
die  
wenn  
Wiss  
Vers  
bei d  
Die  
muth  
gröfs  
A, B  
so is  
ist, d  
Wen  
stelle  
Strom  
Kraft  
therm  
derun  
det,  
B  
zeigte  
merer  
Strom  
derse  
also  
kälte  
torisc

elektromotorischen Kräfte verwandeln Wärme in Elektrizität. Bei dem absoluten Nullpunkt der Wärme, vorausgesetzt, daß sich ein solcher in Wirklichkeit fände, würden diese Kräfte keine elektrische Bewegung hervorbringen können. Unter diesen Verhältnissen ist die Annahme natürlich, daß das Vermögen dieser Kräfte, eine elektrische Bewegung hervorzubringen, auf der vorhandenen Wärmemenge beruht, oder mit andern Worten eine Function der Temperatur ist. Dieses ist auch von Le Roux auf experimentellem Wege bestätigt worden. Er fand nämlich, daß die Wärmemenge, welche absorbirt oder producirt wird, wenn ein galvanischer Strom die Contactstelle zwischen Wismuth und Kupfer durchläuft, größer ist, wenn der Versuch bei  $+100$  Graden Temperatur, als wenn derselbe bei dem gewöhnlichen Wärmegrad der Luft angestellt wird. Die elektromotorische Kraft beim Contact zwischen Wismuth und Kupfer ist also bei dem ersteren Temperaturgrade größer als bei dem letzteren. Wenn man mehrere Metalle *A, B, C* usw. mit einander zu einem Ring zusammenlöthet, so ist, wenn die Temperatur auf allen Löthstellen dieselbe ist, die Summe der elektromotorischen Kräfte gleich Null. Wenn dagegen die Temperatur auf einer der Löthungsstellen erhöht wird, so entsteht ein thermoelektrischer Strom. Diefes entspringt daraus, daß die elektromotorische Kraft durch die Temperatur-Erhöhung verändert wird. Der thermo-elektrische Strom ist also ein Maafs für die Veränderung, welche die contact-elektromotorische Kraft erleidet, wenn die Temperatur erhöht oder erniedrigt wird.

Bei den obigen thermo-elektrischen Untersuchungen zeigte sich, daß der thermo-elektrische Strom auf der wärmeren Contactstelle immer in derselben Richtung wie der Strom ging, welcher durch die elektromotorische Kraft auf derselben Contactstelle erregt wurde. Diese Kraft war also auf der wärmeren Contactstelle stärker als auf der kälteren, oder mit andern Worten, die contact-elektromotorische Kraft wuchs mit der Temperatur. Diese Versuche

wurden zwischen den Temperaturgränzen von ungefähr  $+10$  und  $+20$  Graden angestellt. Bei den Versuchen, welche zur Erforschung der Wärmeveränderung auf der Contactstelle beim Durchgang eines Stromes ausgeführt wurden, war die Temperatur des Drahtes nicht über  $+30$  Grade, aber in den meisten Fällen viel niedriger. Auf diesen Grund kann man folgenden Satz aufstellen.

3. *Die contact-elektromotorische Kraft für die elf untersuchten Metallcombinationen nimmt mit der Temperatur zu, wenn die Versuche bei einer Temperatur, die nicht  $+30$  Grade übersteigt, angestellt werden.*

Dafs dieser Satz nicht für jede beliebige Temperatur gilt, folgt aus den Untersuchungen, die von mehreren Forschern bei höheren Temperaturen über die thermo-elektrischen Phänomene angestellt sind. Durch diese Untersuchungen weifs man, dafs der thermo-elektrische Strom abnehmen kann, wenn der Temperaturunterschied auf den Contactstellen erhöht wird.

Aus den Zahlen, welche den im Vorhergehenden angeführten beiden Reihen, der elektromotorischen und der thermo-elektrischen, beigefügt sind, ergibt sich, dafs der thermo-elektrische Strom stärker ist für die Metallcombinationen, welche eine gröfsere elektromotorische Kraft besitzen, als für die, welche eine geringere haben. Das genaue Verhältnifs zwischen den elektromotorischen Kräften und den entsprechenden thermo-elektrischen Strömen erhält man durch Division der Zahlen in der einen Reihe mit den entsprechenden Zahlen in der andern. In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen Quotienten angeführt, wenn man die Zahlen, welche die Gröfse der elektromotorischen Kräfte bezeichnen, in diejenigen dividirt hat, welche die Gröfse der entsprechenden thermo-elektrischen Ströme repräsentiren:

Eisen - Kupfer	1,12
Kadmium - Kupfer	1,42
Zink - Kupfer	2,24

Kupfer-Silber	1,47
Kupfer-Gold	1,62
Kupfer-Blei	1,23
Kupfer-Zinn	1,57
Kupfer-Aluminium	1,37
Kupfer-Platin	1,30
Kupfer-Palladium	1,20
Kupfer-Wismuth	1,07.

Aus theoretischen Gründen könnte man erwarten, daß diese Quotienten gleich groß wären, oder was dasselbe ist, daß die elektromotorischen und die thermo-elektrischen Kräfte einander proportional wären; aber dies ist bei weitem nicht der Fall. Im Allgemeinen nehmen die Quotienten in demselben Maasse ab, wie die elektromotorischen Kräfte größer werden. Daß diese Abweichung von der Theorie nicht auf möglichen Beobachtungsfehlern beruhe, betrachte ich als durchaus sicher. Freilich können die Beobachtungsfehler beim Bestimmen der elektromotorischen Kräfte groß genug werden, worüber man sich wohl nicht sehr zu wundern braucht, da die Temperaturunterschiede, welche gemessen werden müssen, so äußerst klein sind. Für die Combination Zink-Kupfer z. B. geht dieser Unterschied nicht bis zu einem Tausendtheil eines Grades; für Kadmium-Kupfer kaum bis anderthalb Hundertheile eines Grades, und für Kupfer-Wismuth, welche von allen die größte elektromotorische Kraft besitzt, bis zu 1,5 Graden. Aber so groß sind die Beobachtungsfehler doch nicht, daß die bedeutende Variation in den angeführten Quotienten daraus erklärt werden kann. Vergleichen wir z. B. die Combination Kupfer-Gold und Eisen-Kupfer mit einander. Eine Reihe, aus Beobachtungen bei drei verschiedenen Stromstärken bestehend, gab für die elektromotorische Kraft der ersteren Combination beinahe einstimmig die Zahl 14,5. Eine andere Reihe, worin die Beobachtungen nach einer Zeit von 15 Minuten aufeinander folgten, gab 15,06. Das Mittel 14,76 kann nicht sehr fehlerhaft seyn. Auf gleiche Art ist die elektromotorische Kraft bei Eisen-Kupfer durch



mehrere Reihen bestimmt, welche im Mittel 130,99 geben, wo der wahrscheinliche Fehler nicht besonders groß seyn kann. Dieselben zwei Combinationen waren auch mit Anwendung zweier anderer Kupfer-Cylinder, deren äußere Flächen nicht versilbert waren, untersucht worden, und man hatte hierbei für Kupfer-Gold 12,56 und für Eisen-Kupfer 115,73 erhalten. Das Verhältniß zwischen den zwei ersteren Zahlen unterscheidet sich nicht viel von dem Verhältniß zwischen den zwei letzteren. Dasselbe ist mit den meisten der übrigen Combinationen der Fall. Die einzigen, welche eine größere Unsicherheit haben können, sind Zink-Kupfer und Kupfer-Silber, weil darin die Temperaturunterschiede so unbedeutend sind. Aus diesem Grunde halten wir uns berechtigt, folgenden Satz aufzustellen:

4. *Die thermo-elektrischen Kräfte, welche bei verschiedenen Metallcombinationen bei einer gegebenen Temperaturveränderung entstehen, sind nicht proportional den elektromotorischen Kräften derselben Metallcombinationen.*

Mit Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie hat Clausius gezeigt, daß die Erhöhung der elektromotorischen Kraft, wenn die Temperatur auf der Contactstelle steigt, proportional dem Temperaturzuwachs und der elektromotorischen Kraft seyn muß. Läßt man die Carnot'sche Function gleich  $A(a+t)$  seyn, wobei  $A$  das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit,  $t$  die Temperatur in Celsius-Graden und  $a$  die Zahl 273 ist, so folgt aus dieser Deduction, daß  $E = e(a+t)$ , wo  $E$  die elektromotorische Kraft bei der Temperatur  $t$ , und  $e$  eine Constante ist, die nur von der Beschaffenheit der Metalle, die den Contact bilden, abhängt. Hieraus müßte folgen, daß alle die obengenannten Quotienten gleich groß würden, was jedoch, wie die Erfahrung zeigt, nicht der Fall ist. Es ist auch eine Folge der theoretischen Berechnung, daß die thermo-elektrischen Ströme bei jeder beliebigen Temperaturgränze proportional den Temperaturunterschieden zwischen den Contactstellen seyn müssen, was, wie man weiß, eben so wenig mit den praktischen Versuchen

über-  
sius  
bei h  
leiden  
tigt v  
die g  
rie e  
statt,  
rungen  
Aufn  
mehr  
nomen  
Körp  
so w  
zusam  
gerat  
Aus  
dung  
theo  
gleich  
sche  
and  
Form  
sem  
um  
mun  
Reih  
unri  
den  
plö  
beiz  
mit  
We  
näm  
Ue  
1)

übereinstimmt. Aber die Ursache hierzu kann, wie Clausius angenommen, sehr wohl darin liegen, daß die Metalle bei höheren Temperaturgraden Molecularveränderungen erleiden, deren Wirkung nicht in der Berechnung berücksichtigt werden kann. Viel schwerer ist es zu erklären, warum die genannten Quotienten nicht gleich sind, wie die Theorie es erfordert. Hier fanden keine höheren Temperaturen statt, und folglich auch keine merkbare Molecularveränderungen bei den Metallen. Ich kann hier nicht umhin, die Aufmerksamkeit auf ein Resultat zu richten, welches ich vor mehreren Jahren bei einer Untersuchung der Wärmephänomene erhielt, welche bei der Volumenveränderung fester Körper entstehen <sup>1)</sup>. Wenn ein Metalldraht ausgedehnt wird, so wird er abgekühlt, und wenn er sich darnach langsam zusammenziehen kann, ohne daß die Partikel in Oscillation gerathen, so wird er ebensoviel erwärmt, wie er bei der Ausdehnung abgekühlt wurde. Thomson hat mit Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie diese Temperaturveränderungen berechnet. Vergleicht man nun diese Versuchsergebnisse mit den theoretischen Berechnungen, so findet man, daß sie nicht miteinander übereinstimmen. Wie bekannt, enthält Thomson's Formel das mechanische Aequivalent der Wärme, und diesem muß man den Werth von 683 Kilogrammetern geben, um die Versuchsergebnisse mit der Theorie in Uebereinstimmung zu bringen. Die Uebereinstimmung in den Versuchsreihen zeigt, daß diese Zahl nur einige wenige Procente unrichtig bestimmt seyn kann, und dieß wird auch durch den Umstand bestätigt, daß wenn der gespannte Draht sich plötzlich und ohne Veranlassung äußerer mechanischer Arbeit zusammen zieht, die dann entstandene Wärmemenge, mit Hilfe der vorher gefundenen Zahl 683, den wahren Werth des mechanischen Aequivalents der Wärme giebt, nämlich: 434 Kilogrammeter. Man hat diesen Mangel an Uebereinstimmung zwischen der Theorie und meinen Ver-

1) *Oefversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* für 1865 S. 95. *Pogg. Ann.* Bd. 126, S. 539. *Ann. de Chim. et de Phys.* Ser. 4, T. 8, p. 257.

suchen damit zu erklären versucht, daß die Formel voraussetzt, daß der Körper in allen Richtungen gleich große Wärmeausdehnung haben muß, was mit ausgedehnten Drähten nicht der Fall seyn kann, wie ich sie bei meinen Versuchen anwandte <sup>1)</sup>. Neulich hat Prof. Dahlander jedoch bewiesen, daß die Wärmeausdehnung dadurch, daß die Metalldrähte gestreckt werden, sich nicht verändert <sup>2)</sup>. Da man nicht das Recht hat, ein Factum deshalb zu verwerfen, weil es gegen die schon bekannten streitet, so muß ich schliesslich als ein Resultat meiner Untersuchung folgenden Satz aufstellen:

5. Wenn man mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Veränderungen berechnet, welche die contact-elektromotorischen Kräfte erleiden, so erhält man Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmen.

### III. Ueber das Verhalten des Chlorophylls zum Licht; von Prof. Dr. E. Lommel.

(Uebersandt vom Hrn. Verf. aus d. Schrift. d. phys. med. Soc. zu Erlangen.)

Bekanntlich beziehen die grünen (chlorophyllhaltigen) Pflanzen die gesammte Kohlenstoffmenge, welche sie am Aufbau ihres Körpers bedürfen, aus der Luft, indem sie die gasförmige Kohlensäure zerlegen in Kohlenstoff, welcher in der Pflanze zurückbleibt, und Sauerstoff, welchen sie an die Atmosphäre zurückgeben. Die Assimilation des Kohlenstoffs, für welche die abgeschiedene Sauerstoffmenge als Maß dienen kann, vollzieht sich nur in den chlorophyllhaltigen Zellen unter dem Einflusse des Lichts. Das Chloro-

1) Paul de Saint-Robert. *Atti della Acad. delle scienze di Torino*. Januar 1868. *Ann. de Chim. et de Phys. Ser. IV*, T. 14.

2) *Oefversigt af K. Vet. Akds. Förhandl.* 1871.

phyll bleibt unthätig für die Assimilation, wenn es nicht durch Licht von geeigneter Qualität und Intensität angeregt wird; das Licht bewirkt keine Assimilation, wenn es nicht auf chlorophyllhaltige Zellen trifft. Daraus folgt, daß das Studium dieses wichtigsten Lebensprocesses der Pflanzen, ohne welchen kein Wachsthum und Gedeihen möglich ist, gegründet seyn muß auf eine genaue Bekanntschaft mit dem Verhalten des Chlorophylls zum Licht.

In optischer Hinsicht ist das Chlorophyll ausgezeichnet durch zwei hervorragende Eigenschaften: durch seine Absorption und durch seine Fluorescenz.

Um die Absorptionerscheinungen kennen zu lernen, bringt man die alkoholische und ätherische Lösung des Chlorophylls in Gefäßen, deren ebene Glaswände parallel oder keilförmig zu einander geneigt sind, vor den Spalt des Spectroskops, so daß das benutzte Sonnen-, Tages- oder Kerzenlicht die Blattgrünlösung durchdringen muß, ehe es durch den Spalt zum Prisma gelangt. Indem man die Dicke oder Concentration der durchstrahlten Schicht abändert, kann man alle Abstufungen der Wirkung verfolgen, welche die Flüssigkeit auf die verschiedenen Theile des Spectrums ausübt. Um diese genau zu bezeichnen, bedienen wir uns der Fraunhofer'schen Linien als Merkzeichen.

Eine sehr dicke Schicht oder eine sehr concentrirte Lösung läßt nur das am wenigsten brechbare Roth vor der Fraunhofer'schen Linie *B* durchgehen, das gesammte Spectrum wird absorbirt. Bei fortschreitender Verdünnung kommt zuerst das Grün wieder zum Vorschein, dann das Gelb, Orange und theilweise das Roth. Eine aus frischen Blättern bereitete Lösung zeigt alsdann ein höchst charakteristisches Absorptionsspectrum. Während das äußerste Roth unversehrt bleibt, zeigt sich im mittleren Roth unmittelbar hinter *B* beginnend ein tiefschwarzer Streifen, welcher, nach der Seite von *B* hin scharf begränzt, zwischen *B* und *C* am dunkelsten ist; derselbe erstreckt sich noch über *C* hinaus, indem er sich dort mit minder scharfer Begränzung in den hellrothen Theil des Spectrums abstuft.

Ein zweiter ungleich schwächerer Absorptionsstreifen erscheint im Orange etwas hinter der Mitte von *C* und *D*, ein dritter im Grüngelb wenig hinter *D*, ein vierter im Grün unmittelbar vor *E*. Bezeichnen wir diese Streifen mit I, II, III, IV<sup>1)</sup>, so geben diese Zahlen zugleich die Reihenfolge ihrer Intensität an, die drei letzteren Streifen sind jedoch ihrer Stärke nach mit dem ersten kaum vergleichbar; im Vergleich mit dessen tiefer Schwärze erscheinen sie bloß als schwache Schatten. Der erste Streifen zeigt sich schon in sehr verdünnter Lösung, deren schwach grünliche Färbung kaum wahrnehmbar ist, die anderen werden erst bemerkbar, wenn die Lösung sattgrün gefärbt ist.

Außerdem wird noch die gesammte brechbarere Hälfte des Spectrums absorbiert; die Absorption beginnt schon vor *F*, und hüllt von *F* an das Blau und Violett in tiefe Dunkelheit; bei geeigneter Wahl des Concentrationsgrades bemerkt man jedoch, daß vor *G* die Absorption etwas schwächer wird, um hinter *G* wieder anzuwachsen. An dieser Stelle befindet sich demnach die allerdings sehr verschwommene und daher für gewöhnlich nicht wahrnehmbare Gränze zwischen zwei sehr breiten das Blau und Violett bedeckenden Absorptionsstreifen, welche von Hrn. Hagenbach mit den Zahlen VI und VII bezeichnet worden sind. Hinsichtlich ihrer Stärke steht diese Absorption der blauen und violetten Strahlen derjenigen im Roth (I) am nächsten, ist jedoch wesentlich schwächer, während sie die der übrigen Streifen weit übertrifft.

Mit *V* bezeichnet Hr. Hagenbach einen Streifen, welcher bei einer *frischen* Blattgrünlösung nicht vorhanden ist, sondern nur bei Lösungen auftritt, die durch längeres Stehen und durch die Einwirkung des Lichtes *modificirt* sind. Dieser Streifen *V* liegt im Grün unmittelbar hinter *b* gegen *F* hin, etwas über die Mitte von *b* und *F* hinausreichend. Die oben angegebene Trennung zwischen den

1) Vergl. Hagenbach, Untersuchung über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns; Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 245.

Streifen VI und VII ist bei einer solchen modificirten Chlorophylllösung nicht zu bemerken.

Nicht minder charakteristisch als die Absorption des Chlorophylls ist seine *Fluorescenz*. Wird eine Blattgrünlösung von Tageslicht, Kerzenlicht oder Sonnenlicht beleuchtet, so zeigt sie einen eigenthümlichen blutrothen Schimmer, welcher besonders lichtstark hervortritt, wenn man das einfallende Licht mittelst einer Linse auf der Glaswand des Gefäßes oder auf der Oberfläche der Flüssigkeit concentrirt. Es hat den Anschein, als ob die an sich grüne Flüssigkeit mit rothem Lichte selbst leuchte. Je concentrirter die Lösung ist, desto weniger tief dringt der rothe Schimmer in die Flüssigkeit ein, desto mehr beschränkt er sich auf die Oberfläche.

Um den Antheil kennen zu lernen, welchen die verschiedenen im einfallenden Licht erhaltenen Strahlengattungen an der Hervorrufung dieser Erscheinung haben, entwirft man ein reines Sonnenspectrum auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit, indem man den aus dem Prisma austretenden Farbenfächer mittelst eines Spiegels oder mittelst eines total reflectirenden Prismas nach unten lenkt. Man erkennt so, daß der rothe Schimmer sich fast über das ganze Spectrum ausbreitet. Nur das äußerste rothe Ende ist frei davon, aber schon kurz vor *B* beginnt die Fluorescenz und erstreckt sich mit der gleichen rothen Färbung, aber mit mannigfach wechselnder Intensität bis über das violette Ende hinaus in den ultravioletten Theil des Spectrums. Es zeigen sich auf dem gleichmäßsig düsterrothen Grunde dieses »fluorescirenden« Spectrums im vollkommensten Falle sieben hellere Streifen. Der erste Fluorescenzstreif liegt zwischen *B* und *C*, der zweite zwischen *C* und *D* näher bei *D*, der dritte nahe hinter *D*, der vierte unmittelbar vor *E*, der fünfte hinter *b* nach *F* hin, der sechste und siebente bedecken, hinter *F* beginnend, das noch übrige Spectrum. Der fünfte Streif ist nur bei der »modificirten« Blattgrünlösung wahrzunehmen, dagegen zeigt diese den sechsten und siebenten

in einen einzigen Streifen verschmolzen. Bei weitem am hellsten ist der erste Streif zwischen *B* und *C*, ihm steht der letzte (wenn wir VI und VII als einen einzigen rechnen) an Helligkeit zunächst.

Jeder dieser hellen Streifen im fluorescirenden Spectrum entspricht genau einem dunkeln Streifen im Absorptionsspectrum, sowohl in Hinsicht der Lage als der Stärke. Das fluorescirende Spectrum beginnt an derselben Stelle wie das in concentrirter Lösung absorbirte.

Um die Zusammensetzung des rothen Fluoreszenzlichtes selbst kennen zu lernen, wird das fluorescirende Spectrum mittelst einer Cylinderlinse zu einem schmalen Streifen zusammengedrängt, und dieser durch ein Prisma, dessen brechende Kante mit der Längsrichtung des Spectralstreifens parallel läuft, betrachtet. Das so gesehene »abgeleitete« Spectrum des Fluoreszenzlichtes enthält nur rothe Strahlen, deren Brechbarkeit dem zwischen *B* und *C* eingeschlossenen Theile des Sonnenspectrums entspricht.

Man kann das Fluoreszenzlicht auch direct mit dem Spectroskop untersuchen, indem man dessen Spalt auf die in einem Glasgefäfs befindliche beleuchtete Flüssigkeit richtet. Nur muß bei dieser Beobachtungsart der Einfluß des an der Glaswand zerstreuten Lichtes möglichst vermieden werden. Man findet auf diesem Wege das nämliche Resultat: das Fluoreszenzlicht der Chlorophylllösung besteht aus den rothen Strahlen zwischen *B* und *C*. (Genauer gesprochen beginnt das Fluoreszenzlicht schon etwas vor *B* und endigt etwas hinter *C*, seine größte Intensität fällt jedoch zwischen *B* und *C*).

Fassen wir die Thatfachen, welche wir bisher kennen gelernt, zusammen, so ergeben sich folgende Sätze: Nur absorptionsfähige Lichtstrahlen erregen das Selbstleuchten oder Fluoresciren der Flüssigkeit, und zwar in um so höherem Grade, je größer ihre Absorptionsfähigkeit ist. Dabei ruft jeder homogene (einfarbige) Lichtstrahl, welches übrigens seine Farbe auch seyn mag, die nämliche (aus den

roth  
esce  
Fluo  
der  
char  
müs  
Kir  
neu  
mel  
stra  
chen  
mög  
vern  
kräf  
auf  
gen  
eine  
Mol  
setz  
das  
vorl  
theil  
ctile  
gar  
birt.  
peru  
unge  
Vor  
Scha  
lich,  
wird  
jene

1)  
g  
A



rothen Strahlen zwischen *B* und *C*) zusammengesetzte Fluorescenzfarbe hervor.

Es besteht hiernach der innigste Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Absorption. Um jene vom Gesichtspunkt der Theorie aus zu verstehen, werden wir zuerst die mechanischen Vorgänge bei der Absorption näher betrachten müssen. Nach dem Euler'schen Princip, welches durch Kirchhoff zu allgemeiner Anerkennung gebracht sich in neuester Zeit so glänzend in der Spectralanalyse der Himmelskörper bewährt hat, *absorbirt ein Körper alle Lichtstrahlen, mit deren Schwingungszahlen seine kleinsten Theilchen zu schwingen vermögen.*

Wir stellen uns vor, daß jedes Körpermolecül <sup>1)</sup> vermöge der Art und Weise seines Aufbaues aus Atomen und vermöge der besonderen durch die chemischen Molecularkräfte (Affinität) zwischen diesen bestehenden Verkettung auf eine gewisse Anzahl einfacher *pendelartiger* Schwingungen gleichsam abgestimmt ist. Wird nun das Molecül von einer Welle getroffen, deren Periode mit einer jener dem Molecül eigenthümlichen Schwingungen übereinstimmt, so setzt sie durch ihre in gleichem Tact wiederholten Stöße das Molecül in Bewegung oder verstärkt seine etwa schon vorhandene Bewegung. Die Welle giebt dabei entweder theilweise oder gänzlich ihre lebendige Kraft an die Molecüle des Körpers ab, sie geht deshalb nur geschwächt oder gar nicht durch den Körper hindurch, d. h. sie wird *absorbirt*. Andere Schwingungen, welche mit den in den Körpermolecülen gleichsam präformirten nicht stimmen, werden ungehindert oder wenig geschwächt durchgelassen. Dieser Vorgang ist analog mit dem, welcher in der Lehre vom Schall *Resonanz* genannt wird. Eine Saite erklingt bekanntlich, wenn in ihrer Nähe eine gleichgestimmte angeschlagen wird; die angeschlagene aber verstummt rascher, als wenn jene gleichgestimmte nicht vorhanden wäre, weil ein Theil

1) Unter »Molecül« verstehen wir stets, wie in der Chemie, eine Atomgruppe, welche durch die Natur, Anzahl und gegenseitige Lage ihrer Atome völlig bestimmt ist.



ihrer lebendigen Kraft zur Bewegung der anderen verwendet, d. h. von dieser *absorbirt* wurde.

Nun kann aber ferner gezeigt werden, daß eine Wellenbewegung auch dann von einem Körpermolecül *absorbirt* wird, wenn dieses zwar nicht mit gleicher, aber mit genau *halb so großer* oder genau *doppelt so großer Schwingungszahl* zu vibriren fähig ist, oder wenn dasselbe, um die Ausdrücke der Akustik zu gebrauchen, *eine Octave tiefer* oder *eine Octave höher* gestimmt ist als die ankommende Welle. Wir haben also neben dem Euler-Kirchhoff'schen Absorptionsprincip noch den folgenden Satz: *Ein Körper absorbirt auch diejenigen Strahlen, deren Schwingungszahlen doppelt so groß oder halb so groß sind als die seiner eigenen Molecüle*<sup>1)</sup>.

Nennen wir den Euler-Kirchhoff'schen Satz das »Princip der directen Absorption« oder »der Absorption durch Einklang«, so können wir den vorstehenden als »Princip der indirecten Absorption« oder »der Absorption durch die nächst tiefere oder nächst höhere Octave« bezeichnen.

Es ist begreiflich, daß im Allgemeinen die indirecte Absorption von der directen an Energie übertroffen wird. Ferner läßt sich zeigen, daß die Absorption durch die tiefere Octave weit energischer wirkt als die durch die

1) Gewöhnlich nimmt man an, daß die Kraft, welche ein aus seiner Gleichgewichtslage entferntes Körpertheilchen wieder dahin zurückzuführen strebt, dieser Entfernung (der Elongation) einfach proportional sey. Diese Annahme gründet sich auf die Voraussetzung, daß diese Entfernung, verglichen mit dem gegenseitigen Abstand der schwingenden Theilchen, verschwindend klein sey; wenn diese Voraussetzung auch für die Molecüle unter sich völlig zutreffen mag, so ist es doch nicht erlaubt, dieselbe auch für die Atome innerhalb der Molecüle ohne Weiteres gelten zu lassen. Jene Annahme führt zu einer *ersten Annäherung* an das wirkliche Verhalten, und als eine solche ist hinsichtlich der Absorption das Euler-Kirchhoff'sche Princip zu betrachten. Nimmt man dagegen, um der Wahrheit näher zu kommen, an, daß die zwischen den Atomen eines Molecüls thätigen Kräfte nicht nur von der ersten sondern auch von dem Quadrat der Elongation abhängen, so ergibt sich außer dem Euler'schen Princip auch noch der obige Satz.

höhere Octave. Dadurch rechtfertigt es sich, wenn wir die erstere vorzugsweise berücksichtigen.

In der Regel wird ein Körpermolecül nicht nur einer, sondern vieler unter sich unharmonischer Schwingungen fähig seyn, von denen die einen leichter, die anderen schwieriger ansprechen, und demgemäß auch die gleich oder eine Octave höher gestimmten Wellen mehr oder weniger vollständig absorbiren. Auf welche Weise das Molecül auch in schwingende Bewegung versetzt werden mag, stets werden alle jene Vibrationen zusammen erklingen, welche dem Molecül vermöge der Art der Verkettung seiner Atome eigen sind <sup>1)</sup>. Aus der Akustik ist bekannt, daß es geradezu unmöglich ist z. B. eine Metallplatte bloß mit einem einzigen ihrer Eigentöne zum Tönen zu bringen; wie man sie auch schlagen oder streichen mag, es erwacht stets neben dem beabsichtigten Einzelton eine Anzahl jener unharmonischen Obertöne, welche den Klang für unser Ohr so unangenehm rasselnd machen; nur jene Obertöne kommen nicht zu Stande, welche durch besondere Vorkehrungen am Entstehen verhindert sind. Daß innerhalb eines Körpermolecüls solche Hindernisse bestehen, sind wir nicht berechtigt anzunehmen. Es scheint vielmehr wahrscheinlich, daß die Erregung oder Verstärkung einer einzigen der ihm eigenthümlichen einfachen Schwingungen stets auch die Erregung oder Verstärkung seiner übrigen Schwingungen nothwendig im Gefolge hat.

Es dürfte daher gerechtfertigt seyn folgenden Satz auszusprechen:

*Wenn ein Molecül durch (directe oder indirecte) Absorption in schwingende Bewegung versetzt wird, so erklingt es nicht bloß in der Schwingungsperiode der absorbirten Welle (resp. deren nächst niederen Octave), sondern sämtliche ihm eigenthümliche Schwingungsperioden klingen mit.*

Durch diese Sätze sind wir nun in den Stand gesetzt,

- 1) Auch hier liegt die Annahme zu Grunde, daß die elastische Kraft auch noch von der zweiten Potenz der Elongation abhängt, oder daß die Amplitude so groß sey, daß das Princip der Uebereinanderlagerung zu gelten aufhört.

den mechanischen Hergang bei der Absorption und Fluorescenz des Chlorophylls zu begreifen. Wir nehmen an, daß ein Chlorophyllmolecül fähig sey mit den Schwingungszahlen der Strahlen zwischen *B* und *C* und deren nächst tieferen Octaven, jedoch nur mit den nächst tieferen Octaven der brechbareren Strahlen zu schwingen. Es absorbiert daher die ersteren durch Einklang und durch die tiefere Octave (direct und indirect), die letzteren nur vermöge der tieferen Octave (indirect). Die directe oder indirecte Absorption irgend eines Strahles ist um so energischer, je leichter das Molecül auf dessen Schwingungsperiode oder deren nächst tiefere Octave anspricht. An denjenigen Stellen des Spectrums, für deren Schwingungszahlen oder nächst tiefere Octaven das Chlorophyllmolecül besonders leicht anklingt, werden demnach im durchgehenden Licht dunkle Absorptionsstreifen auftreten. Die Absorption im Blau und Violett hat hienach ihren Grund darin, daß das Chlorophyllmolecül Schwingungen zu machen fähig ist von halb so großer Schwingungszahl als diejenige der blauen und violetten Lichtstrahlen; der Absorptionsstreifen zwischen *B* und *C* dagegen entsteht, weil das Molecül des Blattgrüns nicht nur mit halb so großer, sondern auch mit gleichgroßer Schwingungszahl wie diese rothen Lichtstrahlen zu schwingen vermag.

Jeder absorbirte Strahl nun steigert nach Mafsgabe seiner Absorptionsfähigkeit die lebendige Kraft *des gesammten dem Molecül eigenthümlichen Schwingungscomplexes*. Das so in lebhaft schwingende Bewegung versetzte Molecül sendet alsdann selbst Strahlen aus, deren Schwingungszahlen theils *halb so groß* sind, als diejenigen der Strahlen von *B* an bis ans violette Ende des Spectrums, theils *gleich* denen der Strahlen zwischen *B* und *C*. Die ersteren können von uns nicht gesehen werden, weil sie zu den für unser Auge nicht wahrnehmbaren ultrarothten Strahlen gehören, die letzteren dagegen gehören zu den sichtbaren Strahlen, und werden als *rothes Fluorescenzlicht* wahrgenommen. Man begreift auf diese Weise, daß jeder absorbirte Lichtstrahl,

gleich  
ist.  
ma  
Fluo  
Stell  
zeig  
muf  
Man  
unge  
Fluo  
phy  
gem  
Fluo  
rufe  
gleich  
run  
Näh  
sam  
schm  
gun  
Aug  
Flüs  
Mag  
roth  
dam  
wies  
zu  
wur  
Flar  
lich  
gatt  
zene  
stell  
1)  
S  
Po

gleichviel ob er selbst roth, gelb, grün, blau oder violett ist, doch nur die nämliche *rothe* Fluoreszenzfarbe erregt; man begreift ferner, daß im fluorescirenden Spectrum *helle* Fluoreszenzstreifen auftreten müssen genau an denselben Stellen, wo im Absorptionsspectrum *dunkle* Streifen sich zeigen, und daß ein Fluoreszenzstreifen um so heller seyn muß, je dunkler der entsprechende Absorptionsstreifen ist. Man begreift endlich, daß das äußerste Roth vor *B*, da es ungehindert durchgelassen (nicht absorhirt) wird, auch keine Fluoreszenz zu erregen vermag.

Die hier gegebene Erklärung der Fluoreszenz des Chlorophylls steht in directem Widerspruch mit dem bisher allgemein angenommenen Stokes'schen Gesetz, wonach jeder Fluoreszenz erregende Strahl nur solche Strahlen hervorrufen soll, deren Schwingungszahl kleiner oder höchstens gleich groß ist als die seinige. In der That, unsere Erklärung setzt voraus, daß z. B. ein absorbirter Strahl in der Nähe von *B* nicht bloß die oben näher bezeichneten langsameren ultrarothten Schwingungen und die mit ihm gleich schnellen erregt, sondern auch die rascheren rothen Schwingungen zwischen *B* und *C*, welche als Fluoreszenzlicht dem Auge sichtbar werden. Bei einer anderen fluorescirenden Flüssigkeit, der alkoholischen Lösung einer Anilinfarbe *Magdalaroth* (*Rose de Magdala*), habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß rothe Strahlen auch gelbe und grüngelbe hervorrufen, und damit die Hinfälligkeit des Stokes'schen Gesetzes nachgewiesen. Um auch für das Chlorophyll denselben Nachweis zu liefern, wurde folgender Versuch angestellt.

Auf die untere dickere Kohle der elektrischen Lampe wurde ein reines Lithiumsalz gebracht. Der elektrische Flammenbogen leuchtet alsdann vorzugsweise mit Lithiumlicht; dasselbe besteht aus nur zwei homogenen Strahlungsgattungen, welche sich im Spectroskop als eine sehr glänzende rothe und weit schwächere orangegelbe Linie darstellen. Das Licht der rothen Linie liegt seiner Schwin-

1) Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Societät zu Erlangen. Sitzung vom 20. Febr. 1871.

gungszahl nach zwischen *B* und *C*, und gehört demnach zu den Strahlen, welche im Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und dessen Fluorescenz am stärksten erregen. Das an sich schon schwächere Licht der orangegelben Linie gehört dagegen in den Theil des Spectrums, dessen Fluorescenz erregende Kraft nur schwach ist. Um das nie zu vermeidende gelbe Licht der Natriumlinie (*D*) und die im Flammenbogen vorhandenen Strahlen höherer Brechbarkeit zu beseitigen, wurde das Licht des Flammenbogens durch ein rothes Glas geschickt, welches nur die rothen und orangefarbenen Strahlen bis vor *D* (also *D* nicht mehr) durchläßt, und dann mittelst einer Linse auf der Glaswand des Gefäßes, welches die Chlorophylllösung enthält, concentrirt. Durch den offenen Theil des Spectroskopspaltes wurde nun das Fluorescenzlicht betrachtet, während das einfallende Licht, an der Glaswand des Gefäßes zerstreut, durch das Vergleichsprisma hereingelange. Man sieht so im Gesichtsfeld des Fernrohrs zwei Spectra über einander, oben das Spectrum des erregenden Lichts, unten das Spectrum des Fluorescenzlichtes. Das erstere zeigt auf schwachem continuirlichen Grunde die rothe und die orangegelbe Lithiumlinie. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes hatte genau dasselbe Aussehen und dieselbe Ausdehnung, wie bei Tages- oder Kerzenlicht; es erstreckte sich von *B* bis *C* zu beiden Seiten der rothen Lithiumlinie. Wenn wir also zugeben, daß bei diesem Versuch nur das Licht der rothen Lithiumlinie merklich Fluorescenz erregend wirken konnte, weil einerseits das nicht zu beseitigende continuirliche Roth unvergleichlich schwächer war als jenes, und andererseits das Licht der orangegelben Lithiumlinie auf das Chlorophyll eine nur sehr schwache Wirkung übt, so ist hiemit bewiesen, daß das rothe Lithiumlicht nicht nur die weniger brechbaren Strahlen gegen *B* hin, sondern auch die brechbareren Strahlen gegen *C* hin hervorruft.

Alles bisher Gesagte bezieht sich nur auf das in Alkohol oder Aether gelöste Chlorophyll. In den Pflanzen aber findet sich das Blattgrün nicht gelöst, sondern in der Form

von  
sich

rad  
vor  
eben  
säm  
viol

sche  
sun  
dam

nium  
Res  
dure  
Stre  
sich  
begi  
kelt  
jens  
liges  
*C* u  
ersch  
welc  
also  
Rot

das  
in d  
dafs  
nur  
d. h  
lecti  
Sch  
gatt

von festen Körnern. Es erhebt sich daher die Frage, wie sich das feste Chlorophyll dem Lichte gegenüber verhält.

Durch eine dicke Lage von grünen Blättern, welche gerade noch durchscheinend ist, geht nur das äusserste Roth vor der Linie *B* durch. Das feste Chlorophyll ist also, ebenso wie das gelöste, bei hinreichend dicker Schicht fähig, sämtliche Strahlen des Spectrums von *B* an bis an das violette Ende zu absorbiren.

Die Absorptionserscheinung eines einzelnen grün durchscheinenden Blattes hat mit derjenigen der Chlorophylllösung zwar grosse Aehnlichkeit, stimmt jedoch nicht völlig damit überein.

Durch ein grosses schön dunkelgrünes Blatt von *Phrynium setosum* (Blätter anderer Pflanzen ergaben dasselbe Resultat) wurden die Sonnenstrahlen gesendet und das durchgehende Licht spectroscopisch analysirt. Der schwarze Streifen im Roth beginnt schon merklich vor *B* und erstreckt sich bis hinter *C*; im brechbareren Theile des Spectrums beginnt die Verdunkelung schon bald hinter *E*, das verdunkelte Grün, Blau und Violett bleibt aber noch sichtbar bis jenseits der Mitte von *F* und *G*, von hier an herrscht völliges Dunkel. Das Roth, Orange, Gelb und Grün zwischen *C* und *E* geht mit ziemlicher Lichtstärke durch, am hellsten erscheint das Gelb. Die Absorptionsstreifen II, III, IV, welche die Lösung zeigt, sind nicht vorhanden. Wir haben also beim festen Chlorophyll kräftige Absorption nur im Roth zwischen *B* und *C* und im Violett.

Das feste Chlorophyll fluorescirt nicht, sey es, dass man das aus alkoholischer Lösung niedergeschlagene, oder das in den Blättern enthaltene untersucht. Es scheint hienach, dass das feste Blattgrün auch die rothen Strahlen *B* und *C* nur indirect absorbirt, und dasselbe erst durch Auflösung, d. h. durch Vertheilung seiner Moleküle zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit, die Fähigkeit erlangt, mit den Schwingungszahlen jener rothen Strahlen zu vibriren.

Wenden wir uns nun zu der Frage, welche Strahlengattung für die Assimilation (Sauerstoffabscheidung) die

wirksamste ist, so leuchtet vor Allem ein, *dafs nur ein absorbirter Strahl chemisch wirken kann*. Die chemische Arbeit in der Pflanzenzelle wird verrichtet durch die lebendige Kraft, welche der Strahl bei der Absorption an die Zelle abgibt. Die wirksamsten Strahlen werden wir daher unter denjenigen suchen müssen, welche am leichtesten und vollständigsten absorbirt werden.

Auf die Absorptionsfähigkeit eines Strahles kommt es aber nicht allein an, um seine Wirksamkeit zu beurtheilen, sondern auch auf die Gröfse der lebendigen Kraft, welche er der Pflanze zuführt, d. h. auf seine *»mechanische Intensität«*.

Ein Strahl, der nicht absorbirt wird (wie z. B. das äufserste Roth) wird gar nicht wirken, wie grofs auch seine mechanische Intensität seyn mag. Ein Strahl, der vollständig absorbirt wird, bringt nur eine schwache Wirkung hervor, wenn seine mechanische Intensität gering ist.

Es fragt sich nun, ob wir Mittel besitzen, um die mechanische Intensität der Sonnenstrahlen, d. i. die lebendige Kraft der Aetherschwingungen, zu beurtheilen oder zu messen.

Die *Lichtstärke*, wie wir sie mit unserem Auge sehen, die *»physiologische Intensität«*, hat für die Beurtheilung der mechanischen Intensität der verschiedenen Strahlengattungen gar keinen Werth. Dafs unsere Netzhaut die ultrarothten Strahlen nicht wahrnimmt, dagegen für Strahlen von gewisser Schwingungsdauer (die gelben) höchst empfindlich ist, ja dafs wir überhaupt von einem Theil der Sonnenstrahlen einen Eindruck empfangen, den wir Licht nennen, kann für die Pflanze gleichgültig seyn; für sie giebt es nur Strahlung, Wellenbewegung des Aethers, kein Licht. Die Lichtstärkecurve des Sonnenspectrums drückt nur die subjective Beziehung der Strahlung zu unserem Auge aus, mit objectiven Vorgängen aufser uns darf sie nicht in Beziehung gebracht werden.

Aehnliches gilt von der bisher sogenannten *»chemischen Intensität«*, wie sie durch die Wirkung der Strahlen auf Silbersalze oder Chlorknallgas bestimmt wird. Chemisch



kann jeder Strahl wirken, der absorbirt wird; verschiedene Körper absorbiren verschiedene Strahlen, in dem einen bringt das Roth, in einem anderen das Violett chemische Wirkung hervor. Dafs das Violett und Ultraviolett von den empfindlichen Silbersalzen und dem Chlorknallgas absorbirt und zu chemischer Arbeit verwendet werden, berechtigt nicht, diese vorzugsweise als »chemische Strahlen« zu bezeichnen. Die Curve der sogenannten »chemischen Intensität« des Sonnenspectrums drückt nur die Beziehung der verschiedenen Strahlen zu jenen Reagentien aus, für das Verhalten der Pflanze zu den Strahlen ist sie ohne Belang.

Die mechanische Intensität kann aber bestimmt werden mit Hülfe eines Körpers, welcher alle Strahlengattungen gleich vollständig absorbirt, indem er die lebendige Kraft ihrer Schwingungen in Wärme umsetzt. Ein solcher Körper ist der *Kienrufs*. Führt man die mit Rufs geschwärzten Löthstellen einer »linearen« Thermosäule dem Spectrum entlang, so giebt der Ausschlag des Galvanometers die mechanische Intensität d. i. die lebendige Kraft der Schwingungen an, welche an jeder Stelle des Spectrums herrscht. Die Wärmecurve des Spectrums ist demnach zugleich die Curve der lebendigen Kräfte seiner einzelnen Strahlen. Der *Thermomultiplicator* ist der eigentliche »Strahlungsmesser« oder »Actinometer«. Man erhält durch ihn die mechanische Intensität der verschiedenen Strahlen zurückgeführt auf dasselbe Wärmemaafs, und unabhängig von jedem specifischen Absorptionsvermögen.

Bekanntlich befindet sich, in einem mittelst eines Stein-salzprismas entworfenen Spectrum, das Maximum der Wärmewirkung im Ultraroth; von da an senkt sich die Wärmecurve stetig gegen das violette Ende, woselbst die Wärmewirkung nur noch gering ist.

Für die Assimilationsthätigkeit der Pflanze sind die wirksamsten Strahlen diejenigen, welche durch das Chlorophyll am stärksten absorbirt werden und zugleich eine hohe mechanische Intensität (Wärmewirkung) besitzen. Es sind die rothen Strahlen zwischen B und C.



Die blauen und violetten Strahlen können, obgleich sie kräftig absorbirt werden, nur eine unbedeutende Wirkung ausüben, weil ihre mechanische Intensität sehr gering ist.

Die äußersten rothen Strahlen bringen trotz ihrer sehr großen mechanischen Intensität gar keine Wirkung hervor, weil sie nicht absorbirt werden.

Die gelben Strahlen können, trotz ihrer ziemlich großen mechanischen Intensität, nur schwach wirken, weil sie nur in geringem Maasse absorbirt werden. Dasselbe gilt von orangefarbenen und grünen Strahlen.

Die mir bekannten Versuche über Assimilationsthätigkeit der Pflanzen in verschiedenfarbigem Lichte bestätigen die obigen Sätze oder sie enthalten wenigstens keinen Widerspruch dagegen. Diese Versuche sind freilich nur schwierig mit einander vergleichbar, weil die mechanische Intensität der angewendeten Strahlen außer Acht gelassen wurde. In Zukunft wird der Thermomultiplikator zu den nothwendigen Apparaten eines pflanzenphysiologischen Laboratoriums gehören müssen, um damit die lebendige Kraft der benutzten Lichtsorten an den verschiedenen Stellen ihres Spectrums zu bestimmen und unter sich zu vergleichen.

Ich will mich hier nur auf die neuesten, in dem botanischen Institut des Hrn. Prof. Sachs in Würzburg ausgeführten Assimilationsversuche <sup>1)</sup> beziehen. Es wurde jedesmal ein grünes Blatt in den ausgebauchten Theil eines calibrirten durch Quecksilber abgesperrten Glasrohres gebracht, eine bekannte Menge Kohlensäure hinzugefügt, und der Apparat dann unter einer doppelwandigen mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllten Glasglocke den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die nach der Exposition zurückgebliebene Kohlensäuremenge wurde durch Absorption mittelst Kalilauge bestimmt und die zersetzte Menge dieses Gases als Differenz gefunden.

1) Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Sachs. Heft I. Dr. W. Pfeffer: die Wirkung farbigen Lichts auf die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen. Leipzig, Engelmann, 1871.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Absorbirende Flüssigkeiten	Procentische Mittelwerthe für zersetzte Kohlensäure
Wasser	100
Chromsaures Kali	88,6
Kupferoxyd-Ammoniak	7,6
Orsellin	53,0
Anilinviolett	38,9
Anilinroth	32,1
Chlorophyll	15,9.

Die Lösung des chromsauren Kali absorbirt die brechbarere Hälfte des Spectrums, läßt dagegen die weniger brechbare Hälfte vollkommen durch. Da sich in dieser die wirksamsten rothen Strahlen (zwischen *B* und *C*) befinden, muß die Wirkung des durchgegangenen Lichtes eine bedeutende seyn.

Das Kupferoxyd-Ammoniak dagegen läßt nur die brechbarere Hälfte des Spectrums, das Blau und Violett, durch und verschluckt die weniger brechbaren Strahlen. Die Wirkung kann aus oben bereits angegebenen Gründen nur eine geringfügige seyn.

Von den übrigen Flüssigkeiten geben diejenigen, welche das wirksame Roth durchlassen (Orsellin, Anilinviolett, Anilinroth) einen guten Erfolg. Es ist für mich nicht zweifelhaft, daß z. B. das Anilinroth eben so lebhaft wirken würde als das chromsaure Kali, wenn dafür gesorgt würde, daß die mechanische Intensität der durchgegangenen Strahlen für beide Lösungen gleich wäre. Dazu müßte aber das chromsaure Kali in bedeutend dickerer Schicht angewendet werden als das Anilinroth.

Die Chlorophylllösung, welche gerade die wirksamsten rothen Strahlen zwischen *B* und *C* nicht durchläßt, wirkt schlecht. Der geringe Effect, den sie hervorbringt, rührt her von den Strahlen zwischen *C* und *F*, welche von dem Pflanzenblatt zwar nur schwach absorbirt werden, dafür aber eine ziemlich hohe mechanische Intensität besitzen.

In der citirten Abhandlung wird aus diesen Versuchen

der Schlufs gezogen, dafs die gelben Strahlen, welche unserem Auge als die hellsten erscheinen, auch die Assimilationsthätigkeit am kräftigsten anregen. *Dieser Schlufs ist unrichtig.* Denn wäre dem so, dann müfste die Chlorophylllösung, welche die gelben Strahlen sehr gut durchläfst, kräftiger wirken, als Orsellin, Anilinviolett und Anilinroth, welche das Gelb nicht durchlassen.

Damit, dafs hier die rothen Strahlen zwischen *B* und *C* als diejenigen bezeichnet werden, welche die Sauerstoffabscheidung vorzugsweise bewirken, soll keineswegs gesagt seyn, dafs eine Pflanze, von ihnen allein bestrahlt, vollkommen gedeihen könne. Es giebt ausser dem Assimilationsprocefs noch andere Vorgänge in der Pflanze, welche sich nur unter der Einwirkung des Lichtes vollziehen, aber durch andere Strahlengattungen angeregt werden. Das Protoplasma z. B. absorbirt vorzugsweise die violetten Strahlen und scheint durch diese zu seinen Bewegungen veranlafst zu werden.

Zum Schlusse sey noch eine die Fluorescenz des Chlorophylls betreffende Bemerkung gestattet. Es ist die Ansicht geäufsert worden, dafs diese Eigenschaft des Blattgrüns dazu bestimmt sey, die schwach wirkenden brechbareren Strahlen in wirksame weniger brechbare umzuwandeln, und jene dadurch für die Pflanze »verdaulich« zu machen. Nun haben wir aber gesehen, dafs das Stokes'sche Gesetz irrig ist, wonach die Fluorescenz ein Vorgang seyn soll, »bei welchem stets brechbarere Strahlen in weniger brechbare umgewandelt werden«. Die Fluorescenz ist vielmehr ein Vorgang, welcher die Absorption begleitet, und bei dem Chlorophyll darin besteht, dafs die Molecüle in der Farbe derjenigen Strahlen selbstleuchten, welche sie direct zu absorbiren vermögen.

Wie wir gesehen, sind die Strahlen zwischen *B* und *C*, welche am kräftigsten absorbirt werden, auch diejenigen, welche weitaus am stärksten Fluorescenz erregen. Es würden also nach jener Ansicht gerade diejenigen Strahlen am stärksten »verdaulich gemacht«, welche einer Verdaulichmachung

gar nicht  
das fest  
fällt je  
schen  
in sich

#### IV.

Nach  
tenden  
hatte,  
phyll  
sammt  
Stärke  
Leber  
dem s  
ausser  
Chlor  
Chlor  
zuwei  
schen  
zeigte  
zen,  
und  
der I  
setzu  
Stärke  
Farbe  
den  
ben  
unter

1) S

gar nicht erst bedürfen. Mit der Bemerkung übrigens, daß das feste Chlorophyll in der Pflanze gar nicht fluorescirt, fällt jene Anschauung, welche sich durch ihren teleologischen Beigeschmack ohnedieß wenig empfiehlt, von selbst in sich zusammen.

#### IV. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll; von E. Gerland in Leiden.

Nachdem man einmal die Bedeutung der Chlorophyll haltenden Zelle für den Lebensproceß der Pflanze erkannt hatte, nachdem beobachtet war, daß die Bildung der Chlorophyllkörper, Protoplasmatheilchen, die sich von der Gesamtmassse des Protoplasmas trennen und grün färben, zur Stärkebildung nöthig sey, diese wieder zum Verlauf des Lebensprocesses der Pflanzen, so war es natürlich, daß man dem so gebildeten Farbstoff, den ich im Gegensatz zu den außer dem Protoplasma und meist Stärke enthaltenden Chlorophyllkörpern der Zelle im Folgenden immer unter Chlorophyll verstehen werde <sup>1)</sup>, besondere Aufmerksamkeit zuwendete. Ist das Leben jeder Pflanze, das der organischen Körper überhaupt an das Protoplasma geknüpft, so zeigte die Verbreitung des Chlorophylls in fast allen Pflanzen, einige wenige, namentlich Schmarotzer ausgenommen, und die wichtige Rolle, die es beim Assimilationsproceß der Pflanze spielt, so zwar, daß die mit Kohlensäurezersetzung und Sauerstoffabgabe verbundene Ablagerung von Stärke in den Chlorophyllkörpern ohne Anwesenheit des Farbstoffes nicht vor sich geht, die Möglichkeit der gesunden Entwicklung der Pflanze und sein Daseyn mit derselben verknüpft. Seine Bildung und Thätigkeit ist aber nur unter Einwirkung des Lichtes möglich; diese deckte den

1) Sachs, Lehrbuch der Botanik, 2. Aufl. 1870, S. 45.

Grund auf, warum die meisten Pflanzen im Dunkeln verkümmern müssen und man hat Seitens der Botaniker viel Mühe aufgewendet, um die näheren Bedingungen der Einwirkung des Lichtes zu ermitteln. Den Pflanzen entnommen, zeigte das Chlorophyll in seiner verwickelten Lichtabsorption und fast monochromatischen rothen Fluorescenz so sonderbare optische Eigenschaften, daß es auch längst die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich gezogen hat. So genau man indessen diese seine Eigenschaften untersuchte, so hat man bisher in auffallend geringem Maasse die Veränderungen, die es im Lichte erleidet, obwohl dieselben meist sehr in die Augen fallen, berücksichtigt. Es erschien aber bei der Wichtigkeit, die diesem einem Verhalten für das Pflanzenleben immerhin zuzusprechen seyn wird, von einigem Interesse, hierüber einige Versuche anzustellen, deren Resultate im Folgenden dargelegt werden sollen.

# I.

Daß eine Chlorophylllösung dem Lichte ausgesetzt ihre prachtvoll grüne Farbe ändert, rascher im Sonnenlicht, langsamer in viel weniger intensivem Tageslichte, ist seit langer Zeit bekannt. Diese Thatsache liefs Hr. Stokes gelegentlich seiner berühmten Arbeit über die Fluorescenz nach einem Mittel suchen, um verändertes Chlorophyll in einem fixirten eine genaue Untersuchung zulassenden Zustande zu erhalten, und er glaubte einen solchen gefunden zu haben durch die zufällige Beobachtung, daß aus alkoholischer Lösung niedergeschlagenes und in Aether wiederum aufgelöstes Chlorophyll eine weitere Veränderung im Tageslichte nicht erlitt<sup>1)</sup>. Die so erhaltene Lösung ist mehr bräunlich grün, zeigt den dunklen Streifen III<sup>2)</sup> nach der brechbaren Seite des Spectrums hin verschoben und seine

1) Pogg. Ann. Ergänzungsb. IV, S. 128.

2) Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. CXLI, S. 266, siehe auch Gerland und Rauwenhoff, Pogg. Ann. CXLIII, S. 231.

Dunk  
im Bl  
so  
Chlor  
des fr  
auch  
phyll  
frisch  
die v  
Chlor  
verfür  
auszu

U  
den v  
sorpti  
theilu  
Gegen  
setzt  
solatio  
ren o  
sucht.  
saga  
brauch  
möglich  
in de  
keine  
hielt  
erstre  
lischen  
auf s  
Tages  
Vorge  
xanthi  
säure

1) A

2) C

Dunkelheit geschwächt, und einen weitem hellen Streifen im Blau zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F*, so daß also im Absorptionsspectrum dieses veränderten Chlorophylls zwischen den Linien *a* und *F* fünf, in dem des frischen nur vier dunkle Streifen auftreten, wenn es auch auffiel <sup>1)</sup>, daß auf diese Weise verändertes Chlorophyll dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich anders verhält, wie frisches. In physikalischen Arbeiten pflegt man seitdem die von Stokes eingeführte Bezeichnung des *modificirten* Chlorophylls beizubehalten, in botanischen dagegen von *verfärbtem* zu reden. Die Identität beider scheint man vorzusetzen.

Um zu untersuchen, in wie weit dieselbe besteht, wurden verschiedene Chlorophylllösungen, nachdem ihr Absorptionsspectrum in der Weise, wie gelegentlich der Mittheilung der von Hrn. Rauwenhoff und mir über diesen Gegenstand unternommenen früheren Arbeit auseinandergesetzt ist, in Coordinatenpapier eingezeichnet war, der Insolation ausgesetzt und das Absorptionsspectrum in längeren oder kürzeren Zwischenräumen wieder ebenso untersucht. Das hierzu angewandte Spectroskop war das Desaga'sche der hiesigen höheren Bürgerschule, dessen Gebrauch mir die Freundlichkeit des Hrn. Dr. de Loos ermöglichte. Die Lösung verblieb während der ganzen Zeit in demselben gut verkorkten Reagenzröhrchen. Da mithin keine beachtenswerthe Verdampfung eintreten konnte, erhielt man direct vergleichbare Resultate. Die Untersuchung erstreckte sich auf frisch bereitetes Chlorophyll in alkoholischer und ätherischer Auflösung und im festen Zustande, auf solches, welches eine Zeit lang in wenig intensivem Tageslichte gestanden hatte, auf modificirtes, das nach dem Vorgange des Hrn. Stokes bereitet war, auf das Phylloxanthin des Hrn. Frémy <sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Salzsäure auf ätherische Chlorophylllösung hergestellt und auf

1) Askenasy, Botanische Zeitung, Bd. XXV, S. 228.

2) Comptes rendus 1860. — Annales des sc. nat. Botanique 1860.

den nach der Methode des Hrn. Filhol<sup>1)</sup> bereiteten grünen Stoff.

1. *Alkoholische Auflösung des frischen Chlorophylls.* Dieselbe war bereitete durch Auskochen der Blätter von *Urtica dioica* in Wasser und darauf folgendes Behandeln mit Alkohol. Die erhaltene Lösung war prachtvoll grün; sie zeigte den Streifen III des Absorptionsspectrums des frischen Chlorophylls sehr deutlich und intensiver wie Streifen IV, der sehr matt war. In kräftigem Sonnenlichte verfärbten sich auch dickere Schichten rasch. Bereits nach 5 Minuten wurde eine Farbenänderung sichtbar. Nach 10 Minuten war die Lösung olivenfarbig, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde braun, nach etwa einer Stunde hellgelb geworden und zeigte nun keine Spur mehr von Fluorescenz. Während dieses Vorganges wurden die dunkeln Streifen undeutlicher, heller und schmaler und verschwanden in der Reihenfolge ihrer Intensität, Streifen I also zuletzt. War auch dieser verschwunden, so wurde sie in dünneren Schichten nach 8 tägiger Insolation fast farblos, in dickern blieb sie bräunlich gelb. Die Länge ihres Absorptionsspectrums stimmte dann genau mit dem einer gleich dicken und gleich intensiv gefärbten Schicht des nach der Methode des Hrn. Filhol erhaltenen gelben Stoffes überein. Dasselbe Verhalten zeigte eine dem Lichte des hellen oder nicht allzu dick bewölkten Himmels ausgesetzte Lösung, nur dafs alles langsamer vor sich ging. Ich werde die so erhaltene Lösung hergebrachtermafsen *verfärbt* nennen, unter *modificirter* die von Hrn. Stokes so genannte durch den fünften Streifen im Spectrum charakterisirte verstehen. Die eben verfärbte Lösung reagierte neutral, eine mehrere Wochen lang der Insolation ausgesetzte schwach sauer. Eine durch Ausziehen von mehrfach in kaltem Wasser ausgepressten Blättern von *Urtica dioica* mit kaltem Alkohol erhaltene Lösung war dunkler grün gefärbt. Sie verfärbte wie die andere, wurde aber anfangs viel dunkler braun und blieb auch bräunlicher. Ebenso verhielt sich eine aus einmal ausge-

1) *Annales de chimie et de physique*. 4<sup>e</sup> Série. Tome XIV.

koch  
koho  
grün  
zeigte  
2  
im D  
darge  
tensiv  
braun  
Schra  
diffici  
fen L  
des  
der L  
b un  
der L  
halb  
verfä  
wie  
fen L  
im E  
den  
Sonn  
Wol  
Tage  
helle  
Spec  
gerin  
dem  
unur  
ken  
Sonn  
Tage  
hend  
Strei  
färbt  
noch



kochten Blättern von *Sambucus nigra* mit kochendem Alkohol erhaltene Lösung, die von vornherein mehr olivengrün aussah, aber das Spectrum des frischen Chlorophylls zeigte.

2. *Halbmodificirte alkoholische Chlorophylllösung.* Eine im December 1870 aus den Blättern von *Brassica oleracea* dargestellte Chlorophylllösung, die seitdem im wenig intensiven Tageslichte gestanden hatte (etwa seit Anfang Februar im Hintergrunde eines mit Glasthüren verschlossenen Schrankes) zeigte ein zwischen dem des frischen und modificirten Chlorophylls stehendes Absorptionsspectrum. Streifen III war sehr schwach, und zeigte die Lage desjenigen des modificirten Chlorophylls. Doch war Streifen V, da der blaue Streifen des modificirten Chlorophylls zwischen *b* und *F* sichtbar wurde, kaum angedeutet. Die Färbung der Lösung war bräunlich grün. Solches Chlorophyll wird *halbmodificirt* zu nennen seyn. Der Insolation ausgesetzt verfärbte sich auch diese Lösung, obgleich viel langsamer wie frisch bereitete. Nach mehreren Stunden war Streifen III nicht mehr sichtbar, dagegen war der helle Streifen, im Blau deutlicher geworden. Nachdem die Lösung 8 Stunden im Scheine der vom wolkenlosen Himmel strahlenden Sonne und 14 Stunden in dem der von vorüberziehenden Wolken zwischendurch verdeckten Sonne, sowie mehrere Tage im vollen Tageslicht gestanden hatte, war die Farbe heller, wie früher, Braun, mit einem Stich ins Grüne. Das Spectrum zeigte noch alle dunkeln Streifen, aber in viel geringerer Intensität, wie sonst; auch war ein Ende nach dem Violett zu verschoben. Nach weiterer 8stündiger ununterbrochener, 6stündiger durch vorüberziehende Wolken zwischendurch unterbrochener Bestrahlung durch die Sonne war, nachdem die Lösung außerdem noch mehrere Tage lang dem vom hellen oder bewölkten Himmel ausgehenden Lichte ausgesetzt gewesen war, noch eine Spur von Streifen I sichtbar, die Farbe der Lösung war die des verfärbten Chlorophylls mit einem Stich ins Grünliche. Nach nochmaliger 16 stündiger kräftiger Insolation zeigten nur



noch dickere Schichten eine Spur von Streifen I, doch war die Lösung, wenn auch in geringem Maasse grünlicher, als eine verfärbte frische. Weitere Bestrahlung liefs auch Streifen I verschwinden, es blieb nur noch die Absorption des violetten Endes des Spectrums bestehen. Ebenso verhielt sich eine 1865 von Hrn. Rauwenhoff bereitete alkoholische Chlorophylllösung, die derselbe mir freundlichst zur Verfügung stellte (nicht die von uns gemeinschaftlich untersuchte), und welche im Dunkeln aufbewahrt, sich noch nicht vollständig modificirt hatte. Eine solche halbmodificirte Lösung scheint die gewesen zu seyn, deren Spectrum Hr. Thudichum<sup>1)</sup> abbildet.

3. *Vollständig modificirtes Chlorophyll.* Von der ätherischen Auflösung des frischen Chlorophylls soll gleich die Rede seyn, eine ätherische Auflösung des modificirten Chlorophylls verfärbte sich äusserst langsam; nach 42stündiger Insolation war sie soviel heller geworden, dafs nunmehr eine Schicht von 15<sup>mm</sup> Dicke etwa so dunkel war, wie eine ebensolche der ursprünglichen Lösung von 2<sup>mm</sup>,5 Dicke. Auch in ihr blieben alle Streifen sichtbar, der erste ziemlich dunkel. Nachdem sie 40 Tage an einem Fenster hängend dem vollen Lichte ausgesetzt gewesen war, darunter an 61 Tagen 9 Stunden lang dem ungetrübten Sonnenlichte, an 9 Tagen ebensolange dem zwischendurch von vorüberziehenden Wolken verdunkelten, an den übrigen Tagen dem Lichte des bewölkten Himmels, zeigte sie immer noch Spuren von Streifen I und deutliche Fluorescenz. Zuletzt wurde sie fast wasserhell mit einem Stich ins Grünliche, indem die Fluorescenz und Absorption gänzlich verschwanden. Eine alkoholische Auflösung des modificirten Chlorophylls verhielt sich ebenso, nur dafs der beschriebene Vorgang rascher erfolgte. Man kann ihm demnach kein Verfärben, man mufs ihn ein Verblassen nennen. Damit dasselbe aber, wie angegeben, eintrat, mufste in der der Insolation ausgesetzten Lösung der blaue Streifen zwi-

1) *Tenth Report of the medical officer of the privy council 1867, p. 327.*

schen *b* und *F* sehr hell seyn. Das ist er nicht in gleichem Maasse bei allen modificirten Lösungen und man muß mithin Grade der Modification bis zur halben, unter 2. charakterisirten unterscheiden. Je weniger vollständig dieselbe war, desto mehr trat mit dem Verblässen ein Verfärben ein, doch blieb auch dabei immer eine grünlichere Farbe, als beim Verfärben frischen Chlorophylls.

#### 4. *Aetherische Auflösung des frischen Chlorophylls.*

Auch diese war aus Blättern von *Urtica dioica* erhalten, die in Wasser gekocht, dann ausgepresst, endlich mit kaltem Aether behandelt waren. Ihr Spectrum zeigte zwar dieselben Streifen, wie das der alkoholischen Lösung; doch waren sie, Streifen I ausgenommen, dunkler, namentlich Streifen III und IV. Streifen I und II waren durch ein helleres rothes Band getrennt, wie in dieser. Durch alle diese kleinen Unterschiede ist das Absorptionsspectrum der ätherischen Lösung charakteristischer, als das der alkoholischen, mithin diesem für demonstrative Zwecke vorzuziehen. Der Insolation ausgesetzt verfärbte sich die ätherische Auflösung viel langsamer, wie die alkoholische. Nach 1½ stündiger kräftiger Bestrahlung zeigte sich erst eine geringe Aenderung der Farbe und zwar wurde sie etwas dunkler. Ihr Spectrum zeigte nun mit genügender Deutlichkeit, wenn auch nicht so ausgeprägt, wie das des vollständig modificirten Chlorophylls den hellen Streifen des letztern, aber der dunkle Streifen III war nicht verschoben. Er war indessen viel breiter wie im Absorptionsspectrum des frischen Chlorophylls geworden, so daß er die Stelle desjenigen im frischen und modificirten Chlorophyll zugleich einnahm. Weitere Insolation liefs die Farbenänderung rascher eintreten, ihre Farbe wurde immer mehr braun, Streifen III an der Stelle desjenigen des frischen Chlorophylls rascher heller, als an der des modificirten; nach einiger Zeit war er hier verschwunden, das Spectrum in das des nicht vollständig modificirten Chlorophylls übergegangen. Wie bei diesem trat nun die Verfärbung ein, doch blieb die Lösung bräunlicher, zeigte auch die Spuren der Streifen und

deutlichen Dichroismus viel länger. Es folgt hieraus, daß streng genommen beim Uebergang von frischem in modificirtes Chlorophyll nicht die Rede seyn kann von einer Verschiebung des Streifens III. Der eine Streifen verschwindet vielmehr, während ein neuer auftritt.

5. *Festes Chlorophyll* aus alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Papier niedergeschlagen, verblasst sehr rasch und vollständig im Sonnenlicht, langsamer im Tageslichte. Als nach Entfernung der Oberhaut etwas von der Blattsubstanz eines Blattes von *Sambucus nigra* unter das Mikroskop gelegt, dann während so viel wie möglich dafür gesorgt wurde, daß es feucht blieb, dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, wurden die Chlorophyllkörnchen farblos, an den dünnern Stellen am Rande des Präparats zuerst.

6. *Ätherische Auflösung des Phylloxanthin des Hrn. Frémy.* Der Insolation ausgesetzt verhielt sich dasselbe wie vollständig modificirtes Chlorophyll. »Da aber frisches Chlorophyll in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, sich in Phyllocyanin und Phylloxanthin zerlegte, von denen das erste trotz seiner gelben Farbe das Spectrum des frischen Chlorophyll zeigte, sich auch bezüglich der Verfärbung als solches verhielt, so muß die in unserer früheren Arbeit <sup>1)</sup> angenommene Ansicht, daß es modificirtes Chlorophyll sey, dahin erweitert werden, daß es eben nicht verändertes Chlorophyll ist, modificirtes, wenn die Salzsäure auf modificirtes, frisches, wenn sie auf frisches Chlorophyll einwirkte.

7. *Alkoholische Lösung des nach Hrn. Filhol's Vorgang dargestellten grünen Stoffes.* Dieselbe wurde bei genügend langer Insolation vollständig entfärbt, indem sie, wie modificirtes Chlorophyll, langsam verblasste, so daß sie schließlic keine Spur von Absorption und Fluorescenz mehr zeigte und ganz wasserhell aussah. Verdampft liefs sie einen farblosen wachsartigen Stoff zurück, der mit Schwefelsäure, nicht aber mit Salzsäure und Salpetersäure aufbrauste. Die aus trockenen und frischen Blättern dar-

1) l. c. p. 108.

gestel  
gleich  
V  
aus e  
Verfä  
suche  
ein se  
die I  
gelbe  
würde  
phyll  
wegen  
Chlor  
nomm  
nach  
die P  
bende  
Chlor

Be  
verfä  
Wun  
über  
vor si  
wider  
lösung  
sorpti  
niger  
sung  
enthal  
säure  
gethei  
stellte

1) P  
2) C  
Pogg

gestellten Präparate verhielten sich in dieser Beziehung ganz gleich.

Wie das Chlorophyll beim Ergrünen beblätterter Pflanzen aus einem gelben Farbstoff entsteht, so geht es auch beim Verfärben in einen solchen wieder über. Nach den Versuchen des Hrn. Filhol ist es wahrscheinlich, daß in ihm ein solcher immer vorhanden ist, auf welchen Umstand auch die Beobachtung des Hrn. Müller<sup>1)</sup> deutet. Daß der gelbe Stoff bei der Modification des Chlorophylls entfärbt würde, und dann das Spectrum des modificirten Chlorophylls dem des reinen gleich zu setzen wäre, scheint jedoch wegen der ungleich langsameren Verfärbung des modificirten Chlorophylls im Vergleich zu der des frischen nicht angenommen werden zu können. Dagegen möchte vielleicht der nach Aufsaugung der Stärke und des Protoplasmas durch die Pflanze beim herbstlichen Gelbwerden der Blätter bleibende gelbe Rückstand der Chlorophyllkörper verfärbtes Chlorophyll seyn.

## II.

Bei der bisher mangelnden Unterscheidung zwischen verfärbtem und modificirtem Chlorophyll kann es nicht Wunder nehmen, wenn die wenigen Ansichten, die bisjetzt über die bei Verfärbung und Verblassung des Chlorophylls vor sich gehenden chemischen Processe einander noch sehr widersprechen. Hr. Jodin<sup>2)</sup> fand, daß alkoholische Auflösung von Chlorophyll sich in wenig Tagen unter Absorption von Sauerstoff im Sonnenlichte verfärbte. In weniger als einem Monat absorbirte die sich verfärbende Lösung 0,72 Gewichtstheile Sauerstoff in Einheiten des in ihr enthaltenen Chlorophylls, während zugleich etwas Kohlensäure abgeschieden wurde. Aus den wenigen von ihm mitgetheilten Daten über die Art, wie er seine Versuche anstellte, läßt sich jedoch keine Ansicht über etwaige Abhän-

1) Pringsheim's Jahrb. VII.

2) *Comptes rendus*, LIX, p. 859.

gigkeit der Absorption von der Insolation, über Abhängigkeit der Verfärbung von der Absorption gewinnen. Noch weniger geht dies bezüglich der von Hrn. Timiriaseff<sup>1)</sup> neuerdings aufgestellten gerade entgegengesetzten Behauptung, daß die Verfärbung des Chlorophylls ein Reductions-proceß sey; denn genannter Forscher hat bisjetzt, soweit mir bekannt, nur die Resultate seiner Versuche veröffentlicht. Doch schien für die letztere Ansicht die von Hrn. Rauwenhoff und mir gemachte Beobachtung, daß aus wäſſrigem Alkohol niedergeschlagenes Chlorophyll modificirt war, während die darüber stehende braune Flüssigkeit, deren Spectrum noch einen geringen Gehalt an Chlorophyll verrieth, nach Aldehyd roch, zu sprechen. Ich habe indessen den Versuch seitdem zu öftern Malen mit mehr oder weniger Wasser, mit Chlorophyll aus *Brassica oleracea* und *Urtica dioica*, deren Blätter vorher in Wasser abgekocht waren, oder nicht, wiederholt, ohne jemals dasselbe Resultat wieder erhalten zu können. Der Aldehydgeruch trat nie wieder auf, doch war auch das niedergeschlagene Chlorophyll immer nur halb modificirt, so daß dies Mißlingen jene Annahme nicht umstößt. Da aber nach Hrn. Warington's<sup>2)</sup> Beobachtung eine sehr kleine Menge Alkohol einer größeren Quantität destillirten Wassers zugefügt, bei längerem Stehen an der Luft theilweise in Essigsäure übergeht, so ist dem angeführten Versuche keine große Beweiskraft zuzusprechen. Aus alle diesem ist demnach über den Antheil, den der Sauerstoff an der Verfärbung des Chlorophylls nimmt, wenig oder nichts zu entnehmen.

Um zu untersuchen, ob er bestehe und bejahenden Falls in welcher Weise, stellte ich folgende Versuche an. Zunächst wurden zwei gleiche Mengen der nämlichen frischen Lösung in Reagenzröhrchen von demselben Durchmesser der Insolation ausgesetzt, während durch das eine Luft,

1) Botan. Zeitung. Bd. 27, S. 885.

2) *Philosophical Magazine*, Bd. 26, 1845, p. 574. Die dort gelegentlich einer andern Untersuchung gegebene Notiz kam mir erst ganz kürzlich vor Augen.

Sauerstoff oder durch Hinstreichen über Phosphor ozonisirte Luft in mäfsig starkem Strome emporstieg. In das andere tauchte ein unten geschlossenes Röhrchen vom Durchmesser des Gaszuleitungsrohres, so dafs die Dicke der durchstrahlten Schicht in beiden Fällen gleich war. Die Verfärbung ging nun in dem Röhrchen, durch welches Luft oder aus chloresurem Kali dargestellter Sauerstoff zog, anfangs ein klein wenig rascher vor sich; die andere holte sie aber sehr bald wieder ein. Ozonisirte Luft bewirkte dagegen sowohl in einer der Bestrahlung durch Licht des hellen Himmels ausgesetzten Lösung, als auch in der ätherischen ein dem regelmäfsigen Verfärben, das genau wie in der Vergleichslösung vor sich ging, vorangehendes Dunklerwerden der Lösung. In der letzteren verursachte diefs bereits durchgepreßte atmosphärische Luft. Während der Verfärbung verhielten sich beide Lösungen gleich, das Verblassen der braun gewordenen Lösung erfolgte aber bei Durchstreichen ozonisirter Luft etwas rascher.

Dafs die Verfärbung anfangs geschwinder in dem Röhrchen eintrat, welches die Gasblasen durchstrichen, läfst sich so erklären, dafs dadurch die Dicke der durchstrahlten Schicht etwas geringer wurde, als in dem Röhrchen, in dem kein Gas emporstieg. Das anfängliche Dunkelwerden der Lösung, wenn ozonisirte Luft hindurchging, scheint dagegen für eine beginnende Veränderung im Sinne der Modification zu sprechen. In der That zeigte die spectroscopische Untersuchung der dunkler gewordenen Lösung die Anzeigen des eben auftretenden hellen Streifens im Blau zwischen *b* und *F*; diefs spricht mithin dafür, dafs die Modification eine Oxydation sey.

Bei der Verfärbung des Chlorophylls tritt dagegen keine Oxydation ein. Diefs wurde folgendermafsen festgestellt. Da weder der Alkohol, noch der Aether, wenn sich in ihnen gelöstes Chlorophyll verfärbt, eine Veränderung erleidet, so kann das Chlorophyll den zu seiner Verfärbung etwa nöthigen Sauerstoff nicht aus einem dieser Körper erhalten, es mufs ihn aus der Luft aufnehmen, wobei aller-

dings die Fähigkeit des Alkohols 28 Volumina Sauerstoff aufzulösen eine vermittelnde Rolle spielen könnte. Um zu sehen, ob das verfärbende Chlorophyll Sauerstoff aufnimmt, genügte es also eine frisch ausgekochte alkoholische Lösung mit ozonisirter sehr sauerstoffhaltiger Luft über Quecksilber abzusperren und dann um der langsameren Verfärbung besser folgen zu können, sowie um die Zerstörung des Ozons durch die Sonnenwärme zu verhüten, dem Lichte des Himmels auszusetzen. Sie wurde, während eine geringe Gasabsorption eintrat, im Anfange etwas dunkler, verfärbte sich aber dann ohne die geringste weitere Absorption. Eine Wiederholung des Versuches gab dasselbe Resultat.

Während der Verfärbung selbst findet also keine Gasaufnahme oder -abgabe statt. Sie kann also nur als eine Umsetzung der Stofftheilchen des Chlorophylls aufgefaßt werden. Da ihr jedoch eine beginnende Modification voranzugehen scheint, so war zu untersuchen, ob die nothwendige Bedingung für die Verfärbung eine vorhergehende Oxydation ist. Diefß geschah auf folgende Weise. Eine ätherische Lösung wurde in ein Glasröhrchen, welches in eine Spitze ausgezogen war, gebracht, so lange im Sieden gehalten, bis man überzeugt seyn konnte, dafs alle Luft ausgetrieben war und zugeblasen. Mit ihm wurde ein verkorktes Reagenzrohr mit eben so lange im Sieden erhaltener gleicher Lösung, zu welcher durch öfteres Abnehmen des Korkstüpsels die Luft hinzutreten konnte, der Insolation ausgesetzt. Die erstere verfärbte in gewöhnlicher Weise, die letztere gar nicht. Als dann die Spitze des ersteren Röhrchens abgebrochen und die Lösung unter Luftzutritt der Insolation ausgesetzt wurde, verfärbte auch sie in gewöhnlicher Weise. Sodann wurden eine ausgekochte alkoholische Lösung über Quecksilber unter Luftabschlufs und eine eben solche im verkorkten Reagenzrohr gleichzeitig dem Lichte ausgesetzt. Obgleich erstere vom Sonnenlicht, letztere nur vom Lichte des hellen Himmels getroffen wurde, verfärbte erstere gar nicht, letztere in gewöhnlicher Weise. Auch eine über Quecksilber abgesperrte

äther  
Ver  
der  
oder  
aufz  
die  
gest  
tion  
dur  
koh  
koh  
phy  
dur  
die  
das  
schw  
Oxy  
in  
Ist  
Lös  
im  
Lös  
gene  
wur  
Flas  
nun  
und  
den  
änd  
chen  
und  
gen  
noth  
In  
stoff  
Chlo



ätherische Lösung verfärbte nicht. Hieraus folgt, daß die Verfärbung nur nach vorhergegangener Oxydation stattfinden kann und es ist hiermit das Mittel gegeben, ätherische oder alkoholische frische Chlorophylllösung beliebig lange aufzubewahren. Nach einem Monat, während welcher Zeit die abgesperrten Lösungen viele Tage lang an der Sonne gestanden hatten, wurden sie unter Luftzutritt der Insolation ausgesetzt, sie verfärbten nun, wie gewöhnlich. Dadurch wird auch sofort das verschiedene Verhalten der alkoholischen und ätherischen Lösung erklärt. Der vom Alkohol gelöste Sauerstoff kann die Oxydation des Chlorophylls hervorrufen oder, wenn ersterer ausgekocht war, durch Anziehung aus der Atmosphäre vermitteln, während die Flüchtigkeit des gar keinen Sauerstoff lösenden Aethers das Heranziehen des ersteren aus der Atmosphäre sehr erschweren wird. Auch wird wegen der Langsamkeit der Oxydation die der Verfärbung vorangehende Modification in ätherischer Lösung leichter beobachtet werden können. Ist dann die Oxydation eingetreten, so erfolgt in beiden Lösungen die Verfärbung nahezu gleich rasch. Daß der im Alkohol gelöste Sauerstoff dazu ausreicht, zeigte dieselbe Lösung, die frisch ausgekocht, nicht verfärbte, als am folgenden Tage etwas davon über Quecksilber abgesperrt wurde, nachdem sie in einer ziemlich großen verkorkten Flasche die Nacht hindurch gestanden hatte. Sie verfärbte nun wie gewöhnlich.

Hiernach wird man sich den Vorgang der Verfärbung und Modification des Chlorophylls wohl folgendermaßen denken müssen. In Luft und Licht ist es zweien seine Veränderung zu bewirken strebenden Kräften ausgesetzt, der chemischen Anziehung des Sauerstoffs auf seine Theilchen und der dieselben umzulagern strebenden Lichtschwingungen des Aethers. Doch ist das Zusammenwirken beider nothwendig, um das Chlorophyll chemisch zu verändern. In der Dunkelheit sowohl, als bei Ausschluss von Sauerstoff verändert es sich nicht. *Befindet sich eine beleuchtete Chlorophylllösung in der Luft, so tritt zuerst Sauerstoff*



mit ihr in Verbindung, das Chlorophyll beginnt modificirt zu werden, im genügend intensiven Licht unterbricht dann dieses den Proceß, die Verfärbung geht vor sich. Ist die Intensität des Lichtes nur schwach, so geht die Oxydation ihren Weg fort, das Chlorophyll wird modificirt. Ist dazu, wie bei einer in einem kleinen gut verstöpselten Fläschchen aufbewahrten Lösung nur wenig Sauerstoff vorhanden, so wird die Modification nicht vollständig eintreten, wie dies wohl bei der 1865 dargestellten Lösung der Fall gewesen seyn mag.

### III.

Da beim Verfärben wie beim Verblässen der Chlorophylllösung die Streifen verschwinden, so ist die aus der entgegengesetzten Annahme sich ergebende Vermuthung des Hrn. Pfeffer <sup>1)</sup>, daß die in der Lösung ausgelöschten Strahlen in Wärme umgesetzt werden, unzulässig. Sie werden vielmehr chemische Arbeit verrichten und zwar werden dies nur die Strahlen thun können, die in merklicher Stärke absorbirt werden. Diese Annahme war noch durch den Versuch zu prüfen.

Im Roth, Gelb, Grün, Blau und Violett eines in gewöhnlicher Weise entworfenen objectiven Spectrums verfärbte in dünnwandigen Glasröhrchen von 6<sup>mm</sup> lichter Weite enthaltene alkoholische Chlorophylllösung nicht. Zu diesem Proceß ist somit eine viel größere Lichtstärke (mechanische Intensität) der wirkenden Strahlen nöthig, wie zur Schwärzung der Silbersalze. Ebenso wenig gab deshalb der Versuch das Spectrum auf mit Chlorophyll getränktem Papier zu photographiren ein Resultat. Man mußte also zur Herstellung verschiedenfarbigen Lichtes zu farbigen Lösungen seine Zuflucht nehmen; durch Anwendung einer Anzahl solcher, die soviel wie möglich verschiedene Strahlen in genügender Stärke durchließen, war eine endgültige Bestimmung der wirksamen Strahlen zu hoffen.

1) Arbeiten des botan. Instit. in Würzburg, herausg. v. Sachs, Heft 1, S. 50.

Eine Wiederholung des Versuches des Hrn. Sachs<sup>1)</sup>, der beobachtete, daß eine Chlorophylllösung, dem Licht ausgesetzt, das durch eine andere ebensolche gegangen war, sich erst verfärbte, als dieser Proceß in der ersten bereits ziemlich weit vorgeschritten war, und eine Untersuchung des Spectrums der vorderen Lösung, sobald die hintere die erste Spur von Verfärbung zeigte, war zuerst vorzunehmen. Dazu war es nur nothwendig, daß die Sonnenstrahlen dieselbe Schicht unter gleich bleibendem Winkel durchsetzten und das Spectrum des durchgegangenen Lichtes ohne vorhergehende Reflexion untersucht werden konnte.

Hierzu verfuhr ich folgendermaßen. In den etwas überstehenden federnden Rand eines mit zwei parallelen Spiegelglasplatten in 2,5<sup>cm</sup> Entfernung als Grundflächen abgeschlossenen cylindrischen Blechgefäßes wurde ein flacher Holzcylinder genau eingepaßt, der in einer hineingearbeiteten Höhlung ein kurzes Glasröhrchen aufnehmen konnte. War der Holzcylinder mit dem Röhrchen in den Blechrand des mit frischer Lösung gefüllten gut verkorkten cylindrischen Gefäßes eingesetzt, so konnte nur Licht zu jenem gelangen, welches durch die in diesem enthaltene Lösung gegangen war. Der verlängerte vom Blechrand nicht bedeckte Theil des Holzcyinders wurde in ein hölzernes Gestell eingesetzt und konnte durch eine ähnliche Einrichtung, wie die am Pyrheliometer des Hrn. Pouillet immer senkrecht gegen die Sonnenstrahlen gehalten werden. Das Spectroskop stand gleichzeitig auf die Sonne gerichtet und das cylindrische Gefäß konnte in jedem Augenblicke davor aufgestellt werden. Die in demselben enthaltene Lösung war so concentrirt, daß das durch sie blickende Auge alle Gegenstände wahrnehmen, auch den Anblick der noch stehenden Sonne, obwohl dieselbe sehr blendend und nicht scharf begrenzt erschien, ertragen konnte.

Vor ihrer in gewöhnlicher Weise erfolgenden Verfärbung zeigte ihr Absorptionsspectrum Streifen I ziemlich breit und ganz schwarz. Streifen II und III waren zwar

1) Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen.

zu erkennen, aber sehr nebelig. Von den brechbareren Strahlen drangen nur sehr wenige blaue durch, so daß das Spectrum nach dieser Seite nicht ganz bis *F* reichte. Ein Gläschen, welches denselben Durchmesser hatte, wie dasjenige, worin die Beobachtungslösung sich befand, wurde während des Versuchs mit derselben Flüssigkeit gefüllt, im Dunkeln aufbewahrt und in kurzen Zeiträumen der Inhalt beider verglichen. Als der Beginn der Verfärbung der Probelösung durch eine entschieden gelbliche Nüance sich bemerklich machte, wurde das Absorptionsspectrum der im großen Gefäße der Insolation ausgesetzten Flüssigkeit wieder untersucht und aufgezeichnet. Es zeigte in diesem Augenblicke von Streifen II und III keine Spur mehr, Streifen I nebelig werdend und das Blau bis sehr wenig diesseits der Linie *G* (vom rothen Ende des Spectrums aus gesprochen), also stimmte sein Ende etwa mit dem Beginn der auf Jodsilber wirkenden (sogenannten chemischen) Strahlen überein. Von da an ging die Verfärbung mit zunehmender Geschwindigkeit weiter. Da das Licht von der Brechbarkeit der dunkeln Streifen II, III, IV und V und das äußerste Roth die Probelösung getroffen, ohne daß Verfärbung eintrat, so können es nur die Strahlen von der Brechbarkeit des Streifens I, die von der der Linie *G* und die brechbareren, also die seyn, welche immer am vollständigsten absorbirt werden, die die Verfärbung bewirken, wenn nicht, was kaum zu erwarten, den dunklen Wärmestrahlen diese Fähigkeit mit zukommt.

Ehe ich zu einer Untersuchung der Wirksamkeit der die Verfärbung einleitenden Strahlen im Einzelnen übergang, suchte ich durch einen zweiten Versuch die Wirkungslosigkeit der gelben und der rothen Strahlen geringster Brechbarkeit zu controliren. Hierzu war als absorbirende Flüssigkeit, die das Licht zu durchsetzen hatte, bevor sie auf die Probelösung fiel, eine sehr concentrirte ätherische Auflösung des modificirten Chlorophylls geeignet. Sie befand sich in einem Becherglase, in das ein Reagenzrohr mit der Beobachtungslösung mittelst eines gut schließenden Korks

eingesetzt wurde, so dafs sie nur durch Licht, welches die äufserste Lösung durchsetzt hatte, getroffen werden konnte. Trotz mehrtägiger Bestrahlung der Apparate zeigte sich keine Spur von Verfärbung der Probelösung. Das die äufsere Lösung durchsetzende, von einem Glasspiegel reflectirte Sonnenlicht wurde nun spectroscopisch untersucht, wobei etwa die Dicke der Lösung, die die Lichtstrahlen bei mittlerem Stand der Sonne durchlaufen hatten, angewandt wurde; es gingen die rothen und gelben Strahlen auf beiden Seiten des ziemlich breiten und ganz schwarzen Streifen I, letztere sehr wenig, erstere gar nicht geschwächt hindurch und neben diesen sehr wenig grüne. Eine intensivere Beleuchtung hätte mehr grüne Strahlen und die gelben weniger geschwächt hindurch gelassen. Die Lichtstärke der letzteren war aber so grofs, dafs in diesem Versuch eine Bestätigung des Ergebnisses des ersten gesehen werden kann, dafs die Strahlen zu beiden Seiten von Streifen I die Verfärbung nicht einleiten.

Das Verhalten der ätherischen und alkoholischen Lösung in diesen Versuchen spricht nicht dafür, dafs die dunkeln Wärmestrahlen an der Verfärbung des Chlorophylls Antheil nehmen können. Doch aber schien es wünschenswerth, dies besonders festzustellen. Dazu wurde eine Probelösigkeit hinter einer 130<sup>mm</sup> dicken Schicht destillirten Wassers, auf welche die Sonnenstrahlen etwa unter einem Winkel von 80° fielen, der Verfärbung im Sonnenlichte, während die Sonne dem Meridiane nahe stand, ausgesetzt. Dieselbe erfolgte ebenso rasch, wie die einer gleichzeitig dem directen Sonnenlichte ausgesetzten, der ersten ganz gleichen Lösung, obgleich die letztere ganz warm geworden, die erstere kalt geblieben war. Bei der geringen Durchlässigkeit des Wassers für dunkle Wärmestrahlen wird man hieraus auf ihre Wirkungslosigkeit bezüglich der Verfärbung des Chlorophylls schliessen dürfen.

Um nun zu untersuchen, ob sowohl das rothe Licht des Streifens I als auch das blaue und violette von G bis H, oder nur das eine die Verfärbung bewirken kann, wurden

Proben frischen Chlorophylls hinter mit Kupferoxyd gefärbtem rothen Glas und hinter blauer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak der Insolation ausgesetzt. Das rothe Glas in dreifacher Lage angewendet, liefs nur rothes Licht durch von der Brechbarkeit der Linie *a* bis derjenigen der Mitte zwischen *C* und *D*, also vor Allem das von der Brechbarkeit des Streifens I, die Lösung von Kupferoxydammoniak in der angewandten Dicke und Concentration nur Licht von der Brechbarkeit der Strahlen zwischen *F* und *G* $\frac{3}{4}$ *H*. Hinter beiden wurde das Chlorophyll in gleicher Weise, wenn auch wegen der geringen Lichtstärke des durchgelassenen Lichtes nur langsam verfärbt. Dasselbe Ergebnifs hatte der Versuch, als das Licht durch rothes, grünes und blaues Glas, jedes in dreifacher Lage auf mit Chlorophyll gefärbtes Papier fiel. Durch alle drei konnten alle Gegenstände etwa gleich gut wahrgenommen werden; das rothe Glas liefs die Strahlen, wie angegeben, das grüne nur grünes und etwas gelbes und blaues Licht durch, das blaue nur blaues und violettes, und das äufserste jenseits Streifen I liegende Roth. Hinter dem ersten und dritten war das Papier nach einiger Zeit gänzlich verfärbt, hinter dem zweiten gar nicht.

Die objective Lichtstärke der die Probelösung in diesen Versuchen erreichenden Strahlen zu bestimmen, daran konnte bei der nöthigen langen Dauer der Insolation nicht gedacht werden. Doch erschien dies auch nicht nothwendig. Dafs violettes Licht und rothes von der Brechbarkeit des Streifens I in genügender Stärke die Verfärbung hervorruft, folgt aus dem vorgeführten mit voller Sicherheit, aus dem ersten der unter III vorgeführten Versuche aber auch, dafs dies die dazwischen liegenden Lichtarten nicht können. Denn da bei der Verfärbung Streifen I schmaler wurde, das Absorptionsspectrum nach der violetten Seite immer länger, so musten die Strahlen zu beiden Seiten des Streifens I gröfsere Lichtstärke besitzen, als die an seiner Stelle, als die Verfärbung eintrat, ebenso die weniger brechbaren Strahlen die den bei der Verfärbung der Probelösung gerade sicht-

bar  
ein  
zu  
de  
ten  
ma  
im  
mi  
dir  
ne  
da  
we  
ter  
ge  
len

od  
des  
üb  
de  
kö

dar  
zei  
un  
in  
de  
fer  
Be  
Ra  
hat

1  
2  
3  
4

bar werdenden benachbart liegen. Da nun die Strahlen eine gewisse Intensität erlangt haben mußten, um wirken zu können, so muß man nur annehmen, daß die Gränze der wirksamen Strahlen nach dem benachbarten beleuchteten Theil des Spectrums verschoben werden muß, statt daß man sie nimmt, wie sie die Gränze von Hell und Dunkel im Augenblick der Verfärbung ergiebt. Man wird mithin mit aller Evidenz den von Hrn. Schultz-Sellack <sup>1)</sup> neuerdings für die Haloidverbindungen des Silbers ausgesprochenen Satz auf das Chlorophyll ausdehnen dürfen, nämlich, *daß das Chlorophyll durch alle Strahlen verfärbt wird, welche es in Schichten von der Dicke von einigen Millimetern absorbirt.* Es wird dies einen Grund mehr abgeben gegen den Gebrauch die auf das Jodsilber wirkenden Strahlen chemische *par excellence* zu nennen.

#### IV.

Es ist schließlic noch zu untersuchen, ob es möglich oder wahrscheinlich ist, daß der Vorgang der Verfärbung des Chlorophylls mit dem der Assimilation der Pflanze übereinkommt. Die Untersuchung des Absorptionsspectrums der Blätter wird diese Frage ihrer Lösung näher führen können.

Von der Ansicht, daß festes Chlorophyll und mithin das der Blätter aufser Streifen I keinen Absorptionsstreifen zeigt, ausgehend, haben neuerdings die Hrn. Hagenbach <sup>2)</sup> und Lommel <sup>3)</sup> die Fluorescenz des festen Chlorophylls in Abrede gestellt. Daß indessen das Absorptionsspectrum des festen Chlorophylls, was Zahl und Ordnung der Streifen betrifft, mit dem des gelösten übereinkommt, haben die Beobachtungen des Hrn. Schönn, sowie die von Hrn. Rauwenhoff und mir wohl dargethan. Ganz vor Kurzem hat nun Hr. Müller <sup>4)</sup> in Freiburg im Spectrum des durch

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1871, S. 210.

2) Pogg. Ann. Bd. CXLI S. 271.

3) Zoller, ökonomische Fortschritte Bd. V S. 74.

4) Pogg. Ann. Bd. CXLII, S. 615.

Blätter von *Cissus antarctica*, *Ficus elastica*, *Convolvulus majalis* und *Calla aethiopica* gegangenen Sonnenlichtes gar keine Streifen gesehen und hieraus den Schluss ziehen zu müssen geglaubt, Grün der Blätter und Blattgrün seyen nicht identisch. Diefs mit allen früheren Beobachtungen, was Hrn. Müller nicht aufgefallen zu seyn scheint, in Widerspruch stehende Resultat, gab mir Anlaß das Absorptionsspectrum der genannten Blätter, sowie einer Anzahl anderer einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Da sich zeigte, daß die Methode des Hrn. Müller ein Stückchen des zu untersuchenden Blattes mit seinem gerade abgeschnittenen Rande auf ein Stück dünnes Papier zu kleben, und diese Combination vor das gegen die Sonne gerichtete Handspectroskop zu bringen, wegen der zu großen Helligkeit des so erhaltenen Spectrums geringe Helligkeitsunterschiede im Absorptionsspectrum des Blattes nur unsicher beobachten liefs, wandte ich lieber Heliostatenlicht, dessen Intensität durch einen zwischen Blatt und Spiegel befindlichen Spalt beliebig verkleinert werden konnte, oder Lampenlicht an. Es ergiebt sich auf diese Weise folgendes. Alle Blätter liefsen bei genügend hellem Lichte Streifen I deutlich erkennen, viele, vor Allem das von *Ficus elastica*, *Paeonia*, *Rhododendron*, *Syringa*, auch *Sambucus*, *Cissus* und *Caragana* ebenso Streifen II, III und IV. Je größere gleichmäfsig grüne nicht von durchsichtigen Gefäfsen unterbrochene Flächen mit glatter Oberfläche das gegen die Sonne gehaltene Blatt zeigte, um so deutlicher traten die Streifen hervor. Waren dagegen viele größere solcher Gefäfsen vorhanden, so wurden sie verwaschener oder verschwanden, auch wurde das Spectrum nach dem Violett hin länger, so namentlich bei *Calla aethiopica*. Die dunklen Streifen zeigten sich alle ein klein wenig gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, das äufserste rothe Licht, ebenso auch, aber in geringerem Grade, das gelbe geschwächt. Streifen III war bei *Ficus elastica* viel breiter, bei mehreren anderen Blättern etwas mehr nach dem Roth hin verschoben, wie die anderen, was sich wohl auch auf eine

Verk  
trum  
über  
nicht  
der  
Lich  
Blät  
Chlo  
den,  
selbe  
kann  
risc  
des  
täter  
Fall  
chun  
Höh  
funde  
Grä  
wel  
Offe  
Men  
Ver  
eine  
trum  
ersch  
lung  
beo  
des  
bun  
sche  
gese  
such  
Hin  
beo  
1)



Verbreiterung zurückführen läßt, wie ein Absorptionsspectrum der Chlorophylllösung, er ging im erstgenannten Blatt über die Linie *D* hinaus, ohne daß, da seine andere Gränze nicht in gleichem Maasse verrückt erschien, dieß auf Kosten der Verschiebung allein gesetzt werden konnte. Das grüne Licht ging dagegen relativ wenig geschwächt hindurch.

Um den Grund dieses abweichenden Verhaltens der Blätter aufzufinden, mußte zuerst ihre im Vergleich mit der Chlorophylllösung größere Trübung ins Auge gefaßt werden, da nach den Untersuchungen des Hrn. Melde<sup>1)</sup> dieselbe eine Verschiebung der Absorptionsstreifen verursachen kann. Ich brachte deshalb etwas sehr concentrirte ätherische Lösung auf Seifenwasser, das allein das Spectrum des weißen Lichtes gab, oder löste immer größere Quantitäten Seife in alkoholischer Chlorophylllösung. In beiden Fällen konnten, im ersteren durch Schütteln und Untersuchung der verschieden trüben Schichten in verschiedenen Höhen, im zweiten durch Zufügen von Seife Spectren gefunden werden, die in Beziehung auf Undeutlichkeit ihrer Gränzen und Verbreiterung der Streifen Spectren ergaben, welche mit denen der Blätter die größte Aehnlichkeit hatten. Offenbar müssen dazu der Grad der Trübheit, d. h. die Menge der gelösten Seife und Concentration im bestimmten Verhältnisse stehen. Doch zeigten die dunklen Streifen eine Verbreiterung nach der brechbareren Seite des Spectrums, so daß die hellen nach dieser Seite verschoben erschienen. Auch konnte ich nie eine so starke Verdunklung des gelben und vor Allem des äußersten rothen Lichtes beobachten. Hr. Melde giebt nicht an, nach welcher Seite des Spectrums er die Verschiebung der Streifen durch Trübung beobachtete. Nachdem jedoch, was er nachher anführt, scheint er eine solche nach dem rothen Ende des Spectrums gesehen zu haben. Es ist nur möglich, was noch zu untersuchen wäre, daß sich verschiedene trübe Mittel in dieser Hinsicht verschieden verhalten. Hier bleibe ich bei dem beobachteten ungünstigeren Fall stehen. Die Verdunkelung

1) Pogg. Ann. Bd. CXXVI S. 277.



und vielleicht die Verschiebung der hellen Streifen der Blätter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums, läßt sich also nicht aus ihrer größeren Trübheit erklären. Da aber nun Hr. Melde <sup>1)</sup> außerdem fand, daß ein einseitig, absorbirender Körper im Stande seyn kann, Absorptionstreifen zu verschieben und zwar nach der Lichtseite seines Absorptionsspectrums, so wird auch umgekehrt die Annahme erlaubt seyn, daß, wo eine solche Verschiebung von Absorptionstreifen eintritt, eine Mischung zweier sich so verhaltender Körper vorliege. Man würde also für den Fall, daß das Chlorophyll der Blätter identisch sey mit dem der Lösung in Aether und Alkohol, es in jenen mit einem das violette Ende des Spectrums absorbirenden Körper gemischt annehmen müssen. Ein solcher ist vielleicht das Protoplasma, dessen Bewegungserscheinungen vor Allem durch das stark brechbare Licht hervorgerufen werden. Die Verschiebung der Streifen würde mithin nicht zu der Annahme der Verschiedenheit des Chlorophylls in den Pflanzen und den Lösungen nöthigen.

Die Versuche zur Ermittlung des Lichtes, in welcher die Assimilation besonders kräftig erfolgt, haben nun gerade das rothe und gelbe als solches ergeben. Man würde also geneigt seyn, mit ihr die beobachtete Verdunkelung in Zusammenhang zu bringen. Doch sind gegen dieß Resultat in neuerer Zeit Einwände erhoben, die eine kurze Besprechung der einschlägigen Arbeiten, wobei ich mich indessen auf die wichtigsten beschränke, nöthig machen. Hr. Draper <sup>2)</sup> fand die Kohlensäurezersetzung im gelben Lichte eines mit Flintglasprisma entworfenen objectiven Spectrums am stärksten, welches Resultat er, wie später die Hrn. Sachs <sup>3)</sup> und Pfeffer <sup>4)</sup> durch Beobachtung der hinter farbigen Lösungen zersetzten Kohlensäuremengen zu bestätigen suchte.

1) l. c. S. 282 und Pogg. Ann. Bd. CXXIV.

2) Philos. Magaz. 1843, Bd. 23 S. 161 und 1844, Bd. 25 S. 169.

3) Botanische Zeitung 1864, S. 363.

4) l. c. S. 45.

De  
abl  
S  
Fa  
trä  
erb  
lati  
sel  
Hr  
det  
Or  
son  
etw  
F  
ter  
ble  
we  
von  
Ve  
Ko  
nun  
und  
für  
geg  
die  
von  
Zer  
Vo  
Lag  
grü  
geb  
mit  
lauf  
keit

1)

Der letztgenannte Forscher glaubte aus seinen Versuchen ableiten zu können, daß, wenn man auf einem linearen Spectrum Ordinaten, deren Längen den in der zugehörigen Farbe zersetzten Kohlensäuremengen proportional sind, aufträgt, man durch Verbindung ihrer Endpunkte eine Curve erhält, die denselben Verlauf zeigt, wie die, welche die relativen Empfindungsstärken (physiologische Intensitäten) derselben ausdrückt. Hiergegen ist zunächst einzuwenden, daß Hr. Pfeffer keineswegs monochromatisches Licht anwendete, so daß die seine Curve der Assimilation gebenden Ordinaten nicht den Wirkungen der einzelnen Strahlen, sondern der Summe der Wirkungen dieser Strahlen von etwa *A* bis *D*, von *D* bis nicht ganz *E*, von hier bis nahe *F* und von diesem Punkte bis *H* proportional sind. Untergeordnete Maxima müssen auf solche Weise unerkannt bleiben und ich kann genanntem Forscher nicht beistimmen, wenn er solche für unwahrscheinlich hält. Dagegen spricht vor Allem, wie Hr. Lommel<sup>1)</sup> mit Recht hervorhebt, das Verhalten der Chlorophylllösung, hinter der soviel weniger Kohlensäure zersetzt wird, daß nach einer ungefähren Rechnung 54 Proc. auf die Schwächung der orangenen, gelben und grünen Strahlen gerechnet werden müssen, welche Zahl für die Concentration, welche Hr. Pfeffer seiner Lösung gegeben, viel zu groß erscheint. Hauptsächlich in Bezug auf diese Lösung ist es zu beklagen, daß nicht die Strahlen von der Brechbarkeit des Streifens I in Bezug auf ihre die Zersetzung bewirkende Kraft untersucht sind, wozu in dem Vorigen ein Mittel angegeben wurde. Auch scheint die Lage der Coordinate, welche der Zersetzungswirkung des grünen Lichtes proportional ist, soviel ich aus dem beigegebenen Holzschnitt ersehen kann, nicht richtig. Sie scheint mit *b* zusammenfallen zu müssen; dadurch würde der Verlauf der Assimilationscurve noch mehr von der der Helligkeit abweichen.

1) l. c. S. 78.

Durch Versuche der Hrn. Prillieux<sup>1)</sup> und Baranetzky<sup>2)</sup>, welche zeigten, dafs die Kohlensäurezersetzung in Licht, welches nur die brechbarere und in solchem, welches die weniger brechbare Hälfte der Spectralfarben, beide aber in nach dem Lambert'schen Verfahren geprüfter gleicher Empfindungsstärke enthielt, gleich ist, wurde die Lage des Haupt-Maximums der Assimilationscurve im Gelb im Allgemeinen bestätigt. Versuche nach derselben Methode von Hrn. Dehérain<sup>3)</sup> angestellt, sprechen dagegen für eine Assimilationscurve gegen die die Empfindungsstärke ausdrückende, die derjenigen, welche sich aus den Versuchen des Hrn. Pfeffer unter Anbringung der erwähnten Correction ergibt, näher kommt, während, wenn man aus den Versuchen Drapers, so gut dies nach den von ihm mitgetheilten Daten geht, die Assimilationscurve construirt, sie noch mehr mit der Helligkeitscurve übereinstimmt.

Die aus einer Verwechselung von Lichtstärke und Empfindungsstärke entspringende irrige Folgerung, die die Hrn. Prillieux und Baranetzky aus ihren Versuchen zogen, zeigt zur Genüge das Gewicht des Einwandes, den Hr. Lommel gegen die nur mit farbigen Lösungen erhaltenen Resultate über mechanische Wirkungen des Lichtes ohne Bestimmung seiner mechanischen Intensität macht. Dafs aber dessenungeachtet das Resultat der Hrn. Draper, Sachs und Pfeffer zu Recht besteht, scheinen mir die Assimilationsversuche des amerikanischen Forschers im objectiven Spectrum zu beweisen. Zwei der von ihm angestellten Versuche ergaben im rothen und orangenen Licht viel weniger entwickelten Sauerstoff, als im gelben und grünen, der dritte im orangenen und gelben weniger, als im gelben und grünen, während in allen dreien im äufsersten Roth, Grün, Blau und Violett kaum Zersetzung wahrgenommen wurde. Die mechanische Intensität der rothen Strahlen

1) *Ann. des sciences naturelles. Botanique V. Sér. T. X.*

2) *Botan. Zeitung* 1871, S. 193.

3) *Compt. rend.* 1869, T. 69, p. 929.

ist auch in einem mit Glasprisma entworfenen objectiven Spectrum grösser, als die der gelben. In jenen, die zum Theil dazu noch so kräftig absorbirt werden, hatte mithin eine viel grössere chemische Arbeit verrichtet werden müssen, wenn, wie Hr. Lommel will, die Assimilationsthätigkeit der Pflanze durch die vom Chlorophyll am stärksten absorbirten Strahlen am wirksamsten eingeleitet würde. Wenn also nach den gegebenen Daten der genaue Verlauf der Assimilationscurve auch noch nicht angegeben werden kann, so darf doch als feststehend bezeichnet werden, dafs ihr Maximum im gelben Lichte liegt.

Die Strahlen, welche im Spectrum der Blätter ausser den vom Chlorophyll absorbirten verdunkelt erscheinen, sind also die, welche die Assimilation besonders kräftig bewirken. Denn die Verdunkelung des äussersten Roths wird wohl auf Rechnung der Trübung zu setzen seyn. Denkt man sich, und es wird dies die einfachste Vorstellung seyn, die man sich hiervon machen kann, die Assimilation als einen an einen Stoff gebundenen chemischen Proceß, so würde das Spectrum desselben, soweit es die bis jetzt feststehenden Resultate ergeben, im Gelb einen nach beiden Seiten langsam in Helligkeit übergehenden dunklen Absorptionsstreifen haben müssen, die Farbe dieses Körpers, die indessen wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen die Lichtwirkung nicht sehr intensiv zu seyn brauchte, bläulich seyn. Das Vorhandenseyn eines solchen Stoffes würde die Verbreiterung des Streifen III <sup>1)</sup>, sowie die Verdunkelung des Roth erklären. Dafs das Chlorophyll dieser Stoff nicht seyn kann, ist demnach mit Sicherheit zu behaupten, und da sich die Abweichungen des Spectrums der Blätter von dem der Chlorophylllösung durch beigemengte andere Stoffe erklären lassen, an solchen aber in der Pflanze Ueberflufs vorhanden ist, so ist kein Grund vorhanden anzunehmen, dafs das Chlorophyll der Blätter von dem der ätherischen oder alkoholischen Auflösung verschieden sey. Dasselbe

1) Melde, l. c. S. 281.

Poggendorff's Annal. Bd. CXLIII.

wird dann nur als Vermittler oder als Product der Assimilation zu betrachten seyn; für letztere Ansicht würde der Umstand sprechen, daß die Chlorophyllbildung in der lebenden Pflanze unter sonst gleichen Umständen im gelben Lichte ebenfalls ihr Maximum erreicht.

Leiden, im Juni 1871.

V. *Ueber den Gehalt der Gesteine an mechanisch eingeschlossenem Wasser und Kochsalz;*  
von Dr. Fr. Pfaff.

Der mikroskopischen Untersuchung der Gesteine, welche uns so außerordentlich werthvolle Aufschlüsse über die mineralogische Zusammensetzung derselben verschafft hat, verdanken wir auch die Kenntniß der Thatsache, die früher nur in seltenen Fällen nachgewiesen werden konnte, daß viel häufiger, als man vermuthete, von einzelnen Gemengtheilen der zusammengesetzten Gesteine, *mechanisch* theils flüssige theils feste Stoffe, amorph oder auch wieder in Kryställchen eingeschlossen seyen. Unter den ersteren war es namentlich Wasser, welches man deutlich namentlich in Quarzen und in Feldspathen in kleinen geschlossenen Hohlräumen sah oder zu sehen glaubte. Ich sage: zu sehen glaubte, weil nämlich der Beweis, daß es Wasser und keine andere Flüssigkeit sey, streng genommen nicht oder nur in vereinzelt Fällen geliefert wurde, an einem mikroskopischen Dünnschliffe auch wohl kaum geliefert werden kann. Ebenso wenig kann die mikroskopische Untersuchung auch nur annähernd die Menge desselben bestimmen, sie läßt uns überdies auch häufig im Stiche, wenn wir es mit Mineralien oder Gesteinen zu thun haben, welche auch in sehr feinen Schliffen nicht recht durchsichtig werden. Bei der hohen Bedeutung, die aber gerade dieses

mechanisch eingeschlossene Wasser für die Frage nach der Bildung der Mineralien oder Gesteine, in denen wir es finden, erlangt, schien es mir wünschenswerth die Anwesenheit desselben sicher und unabhängig von mikroskopischen Untersuchungen nachweisen, und zugleich annäherungsweise die Menge desselben bestimmen zu können.

Da es für manchen Fachgenossen erwünscht seyn dürfte bei Gesteinsuntersuchungen auf dieses mechanisch eingeschlossene Wasser Rücksicht zu nehmen, so will ich etwas genauer die Art und Weise besprechen, wie ich diese Untersuchungen vorgenommen habe. Ich bediene mich dazu eines in Fig. 5 Taf. IV im Durchschnitte dargestellten Apparates, der mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt wird.

In einer Kapsel von unverzinnem Eisenbleche *k* befindet sich eine starke Holzplatte *H*, die in der Mitte mit einer kreisförmig eingedrehten Vertiefung versehen ist. Außerdem ist noch eine ringförmige Vertiefung *Q* ausgedreht. Das Holz ist mit heißem Leinöl getränkt und nachher stark lackirt worden. In die mittlere Vertiefung ist eine Reibschale von Achat *R* eingekittet, die ringförmige Vertiefung bei *Q* wird mit Quecksilber angefüllt. In dieses taucht ein cylindrischer Blechdeckel *A*. In demselben befinden sich drei Oeffnungen mit Hülsen. Durch die mittlere geht ein Holzcyylinder *D*, in den das Pistill *E* eingekittet ist. Durch die beiden anderen *B* und *C* gehen zwei Glasröhren, die durch Kautschukrohre mit vier anderen, Chlorcalcium und mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthaltend, verbunden werden. Und zwar schließt sich an *C* zunächst ein Chlorcalciumrohr an, dem ein zweites gleiches folgt, das unmittelbar mit einem Aspirator in Verbindung steht. Bei *B* folgen ebenfalls zwei Rohre, eines mit Chlorcalcium, das andere mit Bimstein und Schwefelsäure. Bringt man nun die Rohre auf der Seite bei *C* mit dem Aspirator in Verbindung, nachdem der Deckel *A* unter das Quecksilber getaucht ist, und setzt denselben in Gang, so muß fortwährend vollständig getrocknete Luft bei *B* in den Deckel ein-

strömen, über die Reibschale hin und bei *C* wieder aus dem Apparat austreten. Hat man vorher in die Reibschale *R* ein Mineral gebracht und zerreibt nun dasselbe immer feiner und feiner, so ist offenbar, daß dadurch immer mehr und mehr von dem mechanisch in kleinen Hohlräumen eingeschlossenen Wasser mit der Luft in Berührung kommen muß, indem durch das Zerreiben immer mehr dieser Hohlräume geöffnet werden müssen. Setzt man dieses Pulverisiren längere Zeit fort, so wird die über die Reibschale hinströmende vollkommen trockne Luft dieses Wasser in Dampfform mit sich nehmen und in dem Chlorcalciumrohr hinter *C* absetzen. Unterstützt wird diese Wirkung des Luftstromes noch dadurch, daß beim Zerreiben eine nicht unbeträchtliche Menge von Wärme erzeugt wird, die das Verdampfen der ohnehin geringen Wassermenge befördern muß. Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß man nicht erwarten darf, *alles* in dem Minerale, das man untersucht, mechanisch eingeschlossene Wasser auf diese Weise zu erhalten, indem es kaum möglich seyn dürfte, alle die kleinen Hohlräume durch den Zerreibungsproceß zu eröffnen, doch wird ohne Zweifel nur ein sehr kleiner Theil des Wassers zurückgehalten werden. Hat man nun vor dem Beginne des Reibens das Gewicht des Chlorcalciumrohres hinter *C* bestimmt, so giebt die Gewichtszunahme am Ende des Versuches die Menge des aus dem Mineral entwichenen, mechanisch von demselben eingeschlossenen Wassers, plus der in der atmosphärischen Luft unter dem Deckel zu Anfang des Versuches als Dampf enthaltenen. Wie viel diese betrage, kann man auf verschiedene Weise bestimmen, durch Berechnung sowohl, wie durch directe Versuche. Kennt man nämlich den Kubikinhalte der unter dem Deckel enthaltenen Luftmasse, der sich ein für alle Male ermitteln läßt, und bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zur Zeit des Versuches durch eine der gewöhnlichen hygrometrischen Methoden, so kann man leicht berechnen, wie viel man von der gesammten Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres abzuziehen habe, um die von dem Mi-

neral  
auch  
recte  
erfüll  
habe  
jenig  
in d  
durch  
rect  
Die  
meng  
res v

F  
Appa  
Gest  
Bem  
etwa  
seyn  
Appa  
und  
davo  
sey,  
sich,  
des  
kann  
Luft  
beide  
etwa  
ist n  
bei  
gesch  
rigen  
Aspi  
Luft  
Feu  
ist e  
lich



neral gelieferte Wassermenge zu erhalten Sicherer, wenn auch etwas umständlicher, scheint es mir jedoch, durch directe Versuche die Menge des Wassers in der den Apparat erfüllenden Luftmasse zu finden. Bei meinen Versuchen habe ich jedesmal entweder unmittelbar vor oder nach demjenigen, welcher mit einem Mineral angestellt wurde, genau in derselben Weise den Aspirator in Gang gesetzt, und durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres so direct den Wassergehalt in der Luft des Apparates bestimmt. Die so gefundene Menge wurde dann von der Gesamtmenge, welche die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres während des Zerreibens der Gesteine ergab, abgezogen.

Ehe ich zu den Resultaten übergehe, welche mit diesem Apparate an einer grösseren Anzahl von Mineralien und Gesteinen gefunden wurden, erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über denselben, welche denjenigen, die sich etwa eines ähnlichen bedienen wollen, von einigem Nutzen seyn dürften. Vor Allem ist es natürlich nöthig, dafs der Apparat überall gut schliesse, dafs die Luft nur bei *B* ein- und bei *C* austreten könne. Man kann sich sehr leicht davon überzeugen, ob dieser Anforderung Genüge geleistet sey, wenn man den Luftzutritt bei *B* hemmt. Erniedrigt sich, während der Aspirator in Gang ist, sofort das Niveau des Quecksilbers bei *Q* und steigt es in den Deckel *A*, so kann man überzeugt seyn, dafs Alles gut schliesst, dafs die Luft, wie sie soll, nur durch *B* eintrete. Gut ist es, die beiden Röhren hinter *B*, durch welche die Luft eintritt, etwas weiter zu machen als die hinter *C* angebrachten, dann ist man sicher, dafs das Quecksilber nicht unter dem Deckel bei *A* steige und atmosphärische Luft zutrete, was leicht geschehen kann, wenn der Eintritt der Luft durch *B* schwieriger geschehen kann, als das Ausströmen durch *C* zu dem Aspirator. Weil man die zu Anfang des Versuches in der Luft des Apparates unter dem Deckel *A* sich befindende Feuchtigkeit mit in dem Chlorcalciumrohr hinter *C* erhält, ist es gut die Dimensionen des Deckels so klein als möglich zu wählen. Damit das Volumen dieser Luftmasse eine



möglichst geringe sey. Bei dem Apparate, dessen ich mich bediente, betrug sie ungefähr 100 Kubikcentimeter, während der Aspirator 6000 faßte. Die Ausflußöffnung aus demselben wurde so klein gemacht, daß diese in 40 bis 45 Minuten ausflossen. Es wurde also dadurch die Luft unter dem Deckel 60 mal erneuert. Waren die zu untersuchenden Gesteine nicht sehr hart, wie z. B. Glimmerschiefer, so begnügte ich mich nur einmal den Aspirator zu füllen; directe Versuche durch Wägen des Chlorcalciumrohrs nach einmaliger und zweimaliger Füllung des Aspirators überzeugten mich, daß die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres während des zweiten Ausfließens des Wassers aus dem Aspirator so gut wie Null war. Es wurde daher nur dann, wenn in den ersten 45 Minuten das Mineral nicht zum feinsten Pulver zerrieben war, der Aspirator noch einmal gefüllt, und das Zerreiben fortgesetzt, bis er auch das zweite Mal abgelaufen war. Um das Fortspringen kleiner Stückchen des Minerals aus der Reibschale zu verhindern, habe ich einen Ring von Glas *FF* auf den Rand der Höhlung der Reibschale aufgeklebt, außerdem sind noch in dem Deckel zwei mit Spiegelglas verschlossene Oeffnungen angebracht, durch welche es möglich ist den Zustand des Pulvers in der Reibschale zu controliren.

Ich habe zunächst die Einrichtung des Apparates angegeben, um die Menge des mechanisch in den Mineralien eingeschlossenen Wassers zu bestimmen, es versteht sich von selbst, daß man mit Anwendung anderer als Chlorcalciumröhren auch andere flüchtige Stoffe nachweisen kann.

Die Mineralien und Gesteine wurden ohne Ausnahme unmittelbar, ehe sie zur Untersuchung verwendet wurden, von größeren Stücken losgeschlagen und in Erbsengröße oder etwas kleiner zuerst schwacher Glühhitze ausgesetzt, dann unter einer Glasglocke über Chlorcalcium wieder abgekühlt, gewogen, darauf in einem Stahlmörser rasch zu einem gröblichen Pulver zerklopft und dieses dann in die Reibschale geschüttet. Vorher schon war der übrige Apparat soweit in Ordnung gebracht, daß nur noch das Chlor-

calciumrohr bei *C* eingesetzt zu werden brauchte. Das Gewicht dieses wurde jedes Mal unmittelbar vor jedem Versuche bestimmt.

Von einzelnen Mineralien habe ich bis jetzt nur verschiedene Quarze, Feldspathe und Flussspathe untersucht, von den ersteren theils Stücke von grossen freien Krystallen, theils Stücke aus verschiedenen Graniten. Ich will bei dieser Gelegenheit einige Erscheinungen erwähnen, die ich beim Glühen derselben beobachtete, und die ich nirgends erwähnt fand, obwohl ich nicht zweifle, dass sie einem oder dem anderen Fachgenossen bekannt seyn dürften. Ich beobachtete nämlich bei allen rothen Feldspathen, dass sie schon bei schwachem Glühen vollkommen farblos wurden, aber nach dem Erkalten ihre rothe Farbe wieder erhielten. Auch der sogenannte Rosenquarz zeigt diese Erscheinung, wenn auch nicht so entschieden wie die Feldspathe. Unter den rothen Porphyren, die ich untersuchte, zeigte sie einer von Kreuznach sehr deutlich, dagegen ein Stück von Botzen gar nicht.

Richtet man seine Aufmerksamkeit darauf, so kann man sich deutlich überzeugen, dass die meisten Feldspathe, wenigstens die aus Gesteinen entnommenen, auch in etwas grösseren Stücken, ein leichtes Knistern und Knacken erkennen lassen<sup>1)</sup>; bei manchen Quarzen ist es sehr stark, bei keinem beobachtete ich es so deutlich wie beim Rosenquarze vom Rabenstein bei Zwisel, einzelne Stücke zer sprangen selbst mit grosser Gewalt.

Von besonderem Interesse erschien es mir nun das Verhalten derjenigen Gesteine hinsichtlich eines mechanisch in ihnen eingeschlossenen Wassergehaltes zu untersuchen, deren Entstehung zu so ausserordentlich lebhaften Controversen geführt hat, und wohl noch länger führen dürfte. Ich habe bis jetzt daher zunächst verschiedene Granite aus Schweden, Sachsen, dem bayrischen Wald, vom Ural, Gneifs, Glimmerschiefer, Syenit zum Theil von

1) Mohr hat mitgetheilt, dass das Zerknistern bei gepulvertem Feldspath in vielen Fällen sehr deutlich sey.

denselben Localitäten, ebenso Porphyre von Kreuznach und Südtirol einerseits, andererseits mehrere Laven vom Vesuv und Aetna, sowie einen Obsidian von Island und einen Basalt vom Monte Gergovia bei Clermont in der angegebenen Weise untersucht. Es ergab sich dabei das Resultat, daß sämtliche Granite, Gneisse usw. mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, ebenso die von mir dem Versuche unterworfenen Porphyre. Die Menge desselben schwankte in den verschiedenen Gesteinen von 0,11 Proc. bis zu 1,8 Proc. Das Minimum zeigte ein Syenit aus der Gegend von Meissen, das Maximum ein Glimmerschiefer aus Davos.

Dagegen ergaben die Laven, schlackige wie compacte, Obsidian und Basalt keine auf diese Weise erkennbare Wassermenge. Die höchst geringen Differenzen im Gewichte des Chlorcalciumapparates vor und nach dem Durchströmen der Luft fallen durchweg innerhalb der Beobachtungsfehler, und waren verglichen mit der Gewichtszunahme, die man erhielt, wenn unmittelbar vor oder nach dem Versuche mit den fraglichen Gesteinen die Luft durch den Apparat strich, ohne daß sich ein Mineral darin befand, ebenso wohl positiv, wie negativ, d. h. man erhielt einmal eine etwas höhere Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, wenn eines jener vulkanischen Gesteine in dem Apparate zerrieben wurde, ein anderes Mal aber eine etwas geringere; die Differenzen zwischen je zwei solchen auf einander folgenden Versuchen betrugen aber nie mehr als 1 Millegramm.

Wenn ich daher auch wegen der wenigen Versuche, die ich mit vulkanischen Producten in dieser Beziehung angestellt habe, keine weitergehenden Schlüsse aus denselben ziehen will, so scheint jedoch das fest zu stehen, daß die granitischen Gesteine alle mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten, und zwar nachweisbar ebenso wohl in den Feldspathen wie in den Quarzen, somit nicht bloß in den Zwischenräumen zwischen den verschiedenen Krystallkörnern. Da dieses Wasser selbst in mäßiger Glühhitze nicht entweicht, kann es nicht nachträglich von aussen in die Ge-

stein  
den

mit  
sen,  
letz  
liefe  
sehe  
dies  
in d  
in V  
triu  
aus  
pul  
dem  
dem  
Qu  
kan  
aus

cha  
auf  
ges  
ein  
grö  
etw  
sen  
sen  
dar  
sig  
ein  
ma  
daß  
ist.  
lei

1)

steine gelangt seyn, sondern muß bei ihrer Bildung von den Krystallen vollständig umschlossen worden seyn.

Nun liegt gewiß die Frage nahe, wie verhält es sich mit diesem Wasser? Ist es als reines Wasser eingeschlossen, oder enthält es vielleicht aufgelöste Bestandtheile? Die letzteren kann uns natürlich das Chlorcalciumrohr nicht liefern, wir müssen in anderer Weise verfahren, um zu sehen, ob nicht in Wasser leicht lösliche Bestandtheile in diesen Gesteinen nachweisbar sind. Der am häufigsten in den Quellen aller Gebirge und Formationen vorkommende, in Wasser so leicht lösliche Bestandtheil ist das Chlornatrium. Bekannt sind auch die Versuche von Struve, der aus verschiedenen Graniten, Gneissen usw., die er fein gepulvert und mit Wasser ausgezogen hatte, Chlornatrium in demselben nachwies, sowie die Beobachtungen Zirkel's, dem es gelang, nachdem er in einem Dünnschliffe von einem Quarze kleine Würfelchen in demselben eingeschlossen erkannt hatte, auch chemisch nachzuweisen, daß dieselben aus Chlornatrium bestanden.

Nach diesen Thatsachen lag es natürlich nahe, jene mechanisch eingeschlossenes Wasser enthaltenden Gesteine auf einen allenfallsigen Kochsalzgehalt zu prüfen. Diefes geschah sehr einfach in folgender Weise. Gesteine oder einfache Mineralien wurden zunächst im Stahlmörser wieder gröblich gepulvert, dann in die Reibschale gebracht mit etwas destillirtem, vorher selbstverständlich auf die Anwesenheit einer Chlorverbindung geprüften Wasser<sup>1)</sup> übergossen und nun möglichst fein zerrieben. Zuletzt wurden dann einige Tropfen Salpetersäure hinzugesetzt. Die Flüssigkeit mußte dann jedenfalls einen Theil des im Mineral eingeschlossenen Kochsalzes enthalten. Es ist gut, wenn man möglichst wenig Wasser nimmt und so lange reibt, daß kein Knirschen mehr in der Reibschale zu bemerken ist. Nimmt man sehr wenig Wasser, so kann man sich leicht bei dieser Gelegenheit überzeugen, daß die Feldspathe

1) Es dürfte hier auch zu erwähnen seyn, daß auch der Achat der Reibschale auf einen allenfallsigen Chlorgehalt geprüft wurde,

ohne Ausnahme sehr fein zerrieben deutlich alkalisch reagieren. Läßt man den am Pistill hängenden Tropfen mit dem darin suspendirten Mehl des Minerals auf ein rothes Lakmuspapier fallen, so wird dasselbe auf der Rückseite sehr rasch deutlich blau. Es ist dieß zugleich das einfachste Verfahren, um die Löslichkeit der Gesteine, die auch durch Säuren nicht zersetzbar sind, zu demonstrieren und bediene ich mich desselben schon seit längerer Zeit zu diesem Behufe bei Vorlesungen.

Die Flüssigkeit, die man auf diese Weise erhält und der, wie erwähnt, zum Schlusse des Zerreibungsprocesses einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden, ist milchig trübe und geht so durch alle Filter hindurch. Um sie klar zu erhalten fand ich es am zweckmäßigsten sie in der Reibschale ruhig einen halben Tag stehen zu lassen, und dann mit einer fein ausgezogenen Saugpipette dieselbe von dem Bodensatz abzuheben. Aber auch dieser Theil ist noch nicht ganz klar. Bringt man nun diesen in enge unten geschlossene Glasröhren (ich verwandte dazu solche von 5 bis 6<sup>mm</sup> Weite) und läßt diese dann senkrecht ruhig stehen, so ist nach weiteren 24 Stunden, hier und da auch erst nach zwei Tagen, die Flüssigkeit ganz klar, und man kann nun mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, das man ebenfalls am besten aus einem in ein Capillarröhrchen ausgezogenen Glasröhrchen langsam an der Wand der Glasröhre mit der Lösung hinabfließen läßt, die Prüfung auf Chlor vornehmen. Auch bei sehr geringem Chlornatriumgehalt bezeichnet das vermöge seines hohen spec. Gewichtes auf den Grund hinabsinkende salpetersaure Silber seinen Weg durch die milchige Trübung, die es erzeugt.

Ich habe auf diese Weise eine Reihe verschiedener Gesteine, namentlich die weiter oben angeführten, auf ihren Wassergehalt geprüft, untersucht, namentlich Granit, Gneifs und Glimmerschiefer. Bei diesen war die Reaction auf Chlor sehr deutlich und unverkennbar. Kaum merklich war sie bei dem rothen Porphyr von Botzen. Ich habe mich auch hier überzeugt, daß dieser Gehalt an Chlor nicht

etwa von einer zwischen den einzelnen Körnern des Gesteines enthaltenen Chlorverbindung herrührt, sondern in den Krystallen selbst eingeschlossen ist. Ich habe von drei sehr grobkörnigen Graniten (aus einem erratischen Blocke von der Umgegend von Berlin und aus dem bayrischen Walde und den Vogesen) reine Stücke Feldspath ausgelesen und nach dem Zerreiben ebenso deutlich die charakteristische Reaction auf Chlor erhalten, desgleichen auch von einem Stücke Quarz allein, das jenem erstgenannten Blocke entnommen war. In einem Adulare vom St. Gotthard, sowie in einem Bergkrystall konnte ich aber keine Spur davon entdecken. Mehrere Male habe ich einen Theil der Flüssigkeit bis auf einige Tropfen eingedampft und konnte dann durch gelbe Färbung der Flamme die Anwesenheit von Natrium nachweisen, so daß ich nicht anstehe, für diejenigen Gesteine, welche die Anwesenheiten von Chlor in der angegebenen Weise erkennen ließen, dasselbe als an Natrium gebunden anzunehmen. Durch den Versuch läßt sich natürlich nicht constatiren, ob das Chlornatrium an das Wasser gebunden, d. h. in demselben aufgelöst sey, doch lassen es die von Zirkel<sup>1)</sup> in Quarzen mikroskopisch nachgewiesenen mit einer Flüssigkeit zugleich eingeschlossenen Chlornatrium-Kryställchen als wahrscheinlich erscheinen, daß dieses der Fall sey. Es wäre höchst wünschenswerth, sicher die Menge des Wassers und des Chlornatriums bestimmen zu können, allein auf mechanischem Wege, wie der von mir eingeschlagene, dürfte das wohl als unmöglich bezeichnet werden.

Ich habe nach diesen Untersuchungen nun auch eine Reihe anderer sedimentärer Gesteine, Kalke und Gypse untersucht und zwar aus der devonischen, Steinkohlen-, Keuper- und Juraformation. Man hat es bei diesen Gesteinen viel bequemer, indem man sie nur in Salpetersäure, bei einem Ueberschusse von Säure, aufzulösen braucht, und dann salpetersaures Silber zusetzt. Die von mir untersuchten ergaben alle deutliche Beweise der Anwesenheit einer

1) Neues Jahrbuch der Mineralogie, 1870, S. 802.

Chlorverbindung und von Natrium. Wir dürfen wohl annehmen, daß auch dieses Chlornatrium nur mechanisch in den Gesteinen eingeschlossen sey; denn daß von vielen Krystallen beim Wachsen derselben geringe Spuren fremdartiger Stoffe, die sich zufällig in der Lösung mitbefanden, eingeschlossen werden, ist eine bekannte Thatsache. Ich habe mich überdies noch durch directe Versuche davon überzeugt, daß, wenn man einen kleinen Alaunkrystall in eine mit etwas Chlornatrium (3 Proc.) versetzte gesättigte Alaunlösung bringt, derselbe auch auf chemischem Wege nachweisbare Mengen von Chlornatrium einschließt. Die Anwesenheit desselben in den sedimentären Gesteinen hat daher gewiß nichts Befremdliches.

Fassen wir kurz die im Vorhergehenden mitgetheilten Thatsachen zusammen, so lassen sich dieselben in folgenden Sätzen aussprechen.

- 1) die sämtlichen granitischen Gesteine enthalten mechanisch in den Krystallen, aus welchen sie bestehen, eingeschlossenes Wasser.
- 2) dieselben Gesteine enthalten wie die meisten sedimentären auch Chlornatrium in derselben Weise eingeschlossen.

Ich enthalte mich aller Schlüsse, die aus diesen Thatsachen auf die Entstehung dieser Gesteine gezogen werden könnten, so nahe dieselben auch zu liegen scheinen. Soviel zeigen aber dieselben, daß unsere Kenntniß von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Gesteine noch vieler Ergänzung bedarf, und daß die bisherige Art und Weise der Untersuchung uns manche Stoffe stets versteckt lassen mußte. Gerade die oft nur zufällig und in sehr geringen Mengen vorhandenen Bestandtheile eines Gesteines haben aber sehr häufig ein ganz besonderes Interesse. Um solche nun finden zu können, kann die in den vorhergehenden Blättern geschilderte Methode Manchem vielleicht ein erwünschtes Mittel an die Hand geben.



VI. *Ueber Schwefelkrystalliten;*  
*von H. Vogelsang.*

Im zweiten Hefte dieses Jahrgangs (S. 324) finde ich ein kritisches Referat von Hrn. Dr. E. Weifs über meine Abhandlung: *Sur les cristallites*, aus den *Archives Néerlandaises T. V*, 1870. Ich bin dem Verfasser sehr dankbar dafür, daß er die Aufmerksamkeit auf diese Untersuchungen gelenkt hat; sie bewegen sich auf einem Gebiete, welches nur mit größter Vorsicht und Zurückhaltung beschritten werden darf, und wo jeder Einwurf oder Zweifel um so mehr zu berücksichtigen ist, als die Berechtigung gewisser traditioneller Grundanschauungen dabei unverkennbar auf dem Spiele steht. Es ist hier nicht angezeigt, die Tragweite jener Untersuchungen bestimmter hervorzuheben; wenn Hr. Dr. Weifs in seinem Referate bereits etwas weiter greift als der erwähnte Aufsatz in den *Arch. Néerl.* Veranlassung bietet, so ist dies wohl auf unsere mündliche Besprechung des Gegenstandes zurückzuführen. Leider ist die Fortsetzung meiner Abhandlung, obgleich im Manuscript schon Jahr und Tag vollendet, im Druck durch ungünstige Umstände — Erkrankung und Tod des Künstlers, welchem die Herstellung der Farbentafeln anvertraut war — sehr verzögert worden. Das Referat von Weifs kam mir gerade zu Gesicht, als ich mit der Correctur des zweiten Theiles der Abhandlung für die *Arch. Néerl.* beschäftigt war. Es war mir jedoch gestattet, dort schon eine kurze Replik einzuschieben, und auch hier muß ich mich im Wesentlichen auf kurze thatsächliche Angaben oder Berichtigungen beschränken, im übrigen aber auf die Abhandlungen im *Arch. Néerl.* oder auf die deutsche, selbstständige Ausgabe derselben verweisen, welche hoffentlich bald erscheinen wird, nachdem diese Replik zum Drucke gelangt ist.

Hr. Weifs hat die Versuche wiederholt, welche die Bildung von Schwefelkrystalliten zum Gegenstande haben;



er ist jedoch der Ansicht, und glaubt dieß auch experimentell erweisen zu können, daß die kleinen Kugélchen, welche die Elementarkörper des Schwefelkrystalliten bilden, und die ich Globuliten genannt habe, keine festen Schwefeltheilchen, sondern immer noch flüssige Tropfen seyen einer übersättigten Lösung, welche die Decke von erhärtetem Canadabalsam vor der Verdunstung geschützt habe. Ueber die theoretische Bedeutung dieses Zweifels werde ich mich weiter unten aussprechen, man muß sich jedoch von vorn herein über den Gebrauch des Wortes einigen; und weil ich es nun nicht für zweckmäßig, d. h. das theoretische Verständniß fördernd, erachte, den festen starren Aggregatzustand für die Globuliten als wesentliches Attribut hinzustellen, — wiewohl man dieselben in der Regel in diesem Zustande allein wahrnehmen wird, — so bin ich mithin auch berechtigt, von einem »Erstarren« von einer »Umformung« usw. der Globuliten zu sprechen, und in diesem Sinne glaube ich allerdings, wie Weifs ganz richtig anführt, »daß die Bezeichnung »Globuliten« selbst auf flüssig kugelige Verbindungen anwendbar ist«.

Wenn aber Weifs fortfährt: »Gäben wir das letztere zu, so würde für uns »Tropfen« und »Globulit« in dem schwefelhaltigen Gemenge synonym« — so kann ich diese Folgerung doch unmöglich unterschreiben. Die Schwefelglobuliten können ursprünglich flüssig gewesen, sie können eine beliebige Zeit lang flüssig geblieben seyn, — die Frage aber, ob sie schließlic in ihrer Tropfenform erstarrt sind oder nicht, ist unabhängig von der Benennung, und wenn es sich durch thatsächliche Untersuchung ergibt, daß erstarrte amorphe Schwefelkugélchen in jenem Gemenge vorhanden sind, so wird man dieselben wohl dem allgemeinen Sprachgebrauche nach nicht als »flüssige Tropfen« bezeichnen dürfen. Die theoretische Bedeutung der Frage nach dem Molecularzustande dieser Körper kann dabei zunächst ganz aus dem Spiele bleiben. Weifs folgert nun den allgemeinen Flüssigkeitszustand der Schwefelglobuliten daraus, daß er die größeren Tropfen bei Berührung mit einer Stahl-

nad  
kon  
ben.  
Ber  
träg  
ram  
diun  
ist  
dann  
gelo  
halb  
den  
der  
löse  
Hül  
Jah

sach  
jetzt  
cher  
ist,  
koh  
läßt  
es  
geop  
unte  
Mik  
wur  
gem  
ren,  
zert  
änd  
Kry  
bals  
Kry  
herv  
and

nadel noch nach acht Tagen zur »Erstarrung« bringen konnte, oder vielmehr, daß jene Kugeln oder flachen Scheiben, welche bis dahin hell durchscheinend waren, bei der Berührung plötzlich dunkel getrübt wurden; denn eine nachträgliche krystallinische Umgestaltung zur regelmäßigen Pyramide, wie solche bei geringerem Widerstande des Mediums an den kleinen Globuliten so schön zu beobachten, ist wohl nicht wahrgenommen worden. Weifs sagt alsdann: »Natürlich (?) kann man nur mit den gröfseren Kügelchen operiren. Es ist aber kein Grund vorhanden, weshalb die kleineren nicht in demselben Zustande sich befinden sollten, da doch ihre Entstehung dieselbe ist .... Ist der Balsam später ganz erhärtet, so wird man durch Auflösen in Alkohol wahrscheinlich die Kügelchen von ihrer Hülle befreien, und so zum endlichen Erstarren auch nach Jahren bringen können.«

Diesen Voraussetzungen habe ich die folgenden That- sachen entgegen zu stellen. Einige meiner Präparate sind jetzt über drei Jahre alt, und, obgleich nicht mit Deckgläs- chen bedeckt, völlig unverändert geblieben. Ob es möglich ist, daß der Canadabalsam den leichtflüchtigen Schwefel- kohlenstoff derart vor der Verdunstung geschützt, darüber läfst sich nicht wohl discutiren; wahrscheinlich möchte ich es nicht nennen. Ich habe nun einige dieser Präparate geopfert, um die Beschaffenheit der Globuliten genauer zu untersuchen. Der erhärtete Canadabalsam wurde unter dem Mikroskope mit einer feinen Nadel zerkratzt, und dabei wurden die Schwefelglobuliten nicht nur berührt und frei gemacht, sondern mehrmals ist es mir gelungen, die gröfse- ren, hell durchscheinenden Kugeln zu zersprengen und zu zertheilen in mehrere Stücke, ohne daß irgend eine Ver- änderung in der Pellucidität oder gar eine nachträgliche Krystallisation zu bemerken gewesen wäre. Der Cana- dabalsam löste sich häufig unmittelbar aus der Gränzfläche des Krystalliten ab, so daß die dendritischen Aggregate frei hervorragten. Ich habe ferner ein Präparat in Benzin, ein anderes in Alkohol gelegt, und die allmähliche Lösung des

Harzes unter dem Mikroskope beobachtet. Auch hierbei wurden die Globuliten völlig isolirt, ohne irgendwie ihren Aggregatzustand zu ändern.

Nach diesen Versuchen halte ich mich zu der Annahme berechtigt, daß die Schwefelglobuliten in meinen Präparaten als solche erstarrt sind.

Wenn es sich aber darum handelt, feste Schwefelglobuliten zu erhalten, so braucht man nur einfach gar keine Schwefelkohlenstofflösung zu dem Versuche zu verwenden. Wenn man wenig Schwefelblumen mit Canadabalsam innig vermischt und zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt häufig ein Theil des Schwefels in fein zertheilten Kügelchen, völlig gleich dem kleinsten Globuliten in dem anderen Versuche, nur zeigen sie natürlich wegen des stärkeren Widerstandes der Umgebung niemals eine regelmässige Gruppierung.

Die Beobachtung von Weifs über die nachträgliche plötzliche Trübung der grösseren Kugeln kam mir nicht überraschend; ich glaube jedoch, daß man bei der Deutung derselben sehr vorsichtig seyn muß, und jedenfalls sind die grösseren flachen Ellipsoide mit den kleinen eigentlichen Globuliten nicht ohne Weiteres auf gleiche Linien zu stellen. Ich habe manche längere Auseinandersetzung in meiner Abhandlung unterdrückt, weil sie, obgleich an sich vielleicht bemerkenswerth, doch meinem eigentlichen Ziele ferner lag. Man findet dort aber die folgenden Sätze:

Bei den grösseren Tropfen beobachtet man gewöhnlich im Momente der Erstarrung eine innere regelmässige Gruppierung oder Verdichtung, so daß ein dunkles Kreuz oder ein Rechteck in der Scheibe hervortritt, wobei sich jedoch die äusserlich runde Form nicht verändert. Die Scheibe bleibt in diesem Zustand einfach brechend und noch eine Zeitlang hell durchscheinend, wahrscheinlich durch den letzten Rest des Schwefelkohlenstoffs, welcher zwischen den festen Schwefeltheilchen eingeschlossen ist. Im Moment, wo dieser letzte Rest entweicht, wird die Kugel opak, weißlich gelb, scheinbar ganz amorph. Diese Wahrnehmung, deren Weifs nicht erwähnt, erschien mir rücksichtlich der

größ  
beso  
die  
aber  
bei  
hier  
auch  
den  
Umge  
Wid  
daß  
ersta  
nend  
habe  
aus f  
alten  
fsere  
Licht  
eine  
ihres  
Unte  
übrig  
dies  
ist o  
rung  
und  
werd  
völlig  
Polar  
ist n  
Schei  
einhei  
Kryst  
für A  
ten h  
Ueber  
Pogg

größeren Tropfen am wichtigsten, und sie erhält nun ein besonderes Interesse, weil sie darauf hindeutet: erstens, daß die größeren Tropfen nicht gleichartig erstarren, zweitens aber, daß der Moment des Erstarrens und des Opakwerdens bei ihnen nicht nothwendig zusammenfällt. Wir sehen hier ab von der eigentlichen Krystallisation, die natürlich auch bei den größeren Kugeln in derselben Weise wie bei den kleineren eintritt, so lange der geringe Widerstand der Umgebung die freie Gestaltung erlaubt. Bei stärkerem Widerstande geschieht es aber doch nur äußerst selten, daß die größeren Tropfen analog den kleinen Globuliten erstarren, nämlich, daß sie auf die Dauer hell durchscheinend bleiben. Es kommt jedoch zuweilen vor, und ich habe so eben dargethan, daß diese Globuliten in der That aus festem Schwefel bestehen. Als ich neuerdings meine alten Präparate durchsah, fand ich, daß einzelne dieser größeren Globuliten sich vor den übrigen durch stärkere Lichtbrechung auszeichneten, und dieselben zeigten auch eine schwache Polarisationswirkung, also wieder ein Beweis ihres festen Zustandes, aber auch ein bemerkenswerther Unterschied gegenüber den anderen Globuliten, denen sie übrigens ganz gleich erschienen. Ich kann nicht sagen, ob dieß der ursprüngliche Erstarrungsmodus dieser Globuliten ist oder ob derselbe vielleicht auf einer langsamen Veränderung beruht, jedenfalls habe ich ihn früher nicht beobachtet, und wird er wohl nur selten vorkommen. Gewöhnlich werden die größeren Tropfen im Momente der Erstarrung völlig undurchsichtig, so daß aus diesem Grunde auch das Polarisationsverhalten nicht einmal anzugeben ist. Welches ist nun aber die innere Structur dieser undurchsichtigen Scheiben? Sie sind ohne Zweifel nicht in derselben Weise einheitlich erstarrt, wie einerseits die scharf umgränzten Krystalle, andererseits die Globuliten; sollen wir sie nun für Aggregate kleinster Pyramiden oder kleinster Globuliten halten, oder sind die Elementarkörper durch irgend ein Uebergangsstadium zwischen diesen beiden Endgliedern zu

bezeichnen? Ich glaube nicht, daß man diese Frage allgemein beantworten kann und darf, und gerade in dieser Richtung wünschte ich durch die Mittheilung der obigen Beobachtung einen Fingerzeig zu geben. Die innere Erstarrung (ohne Trübung) der größeren Tropfen ist in der That häufig sehr deutlich wahrzunehmen. Es ist ein Ruck, ein plötzlicher Stillstand der inneren Flüssigkeitsbewegung, und gewöhnlich tritt alsdann eine Kreuzschattirung, seltener ein dunkles Rechteck in der helleren Scheibe hervor. Dieser Zustand ist aber meistens von sehr kurzer Dauer. Nach wenigen Secunden oder Minuten geht gleichsam ein Schatten darüber hin, und die Scheibe wird wesentlich opak. Ich habe einige Mal noch Gelegenheit gehabt das optische Verhalten zu untersuchen, und fand die Scheiben während jenes Zwischenstadiums isotrop; ich will damit nicht sagen, daß dieser Beobachtung eine allgemeinere Bedeutung beizulegen sey. Wie ich den Vorgang auffasse, ist in obigen Worten ausgesprochen. Daß die Scheiben, wenn sie nicht in einheitlicher Moleculargruppierung erstarrt sind, opak erscheinen, ist leicht begreiflich, auch scheint es mir nicht annehmbar, daß der stark brechende Schwefelkohlenstoff, so lange davon noch zwischen den erstarrten Schwefeltheilchen eingeschlossen ist, die Pellucidität vermittelt. Bei meinen Versuchen dauerte dieses Zwischenstadium höchstens einige Minuten, und die Trübung trat alsdann ohne äußere Berührung ein; es ist jedoch wohl denkbar, daß der erstarrte Canadabalsam die Verdunstung verzögert, die alsdann durch ein gewaltsames Zersprengen der Umhüllung beschleunigt werden kann.

Ich will also durch diese Mittheilungen der Auffassung von Weifs in Betreff der größeren Tropfen nicht geradezu entgegen treten, nur möchte ich die Beurtheilung des einzelnen Falles, worauf ja Weifs mit vollem Rechte ein so großes Gewicht legt, und die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen namentlich für diesen Fundamentalversuch gewahrt wissen. Daß die großen Tropfen oder Scheiben den kleinen Globuliten nicht ohne Weiteres gleich zu stellen sind,

die  
wäh  
Glo  
ters  
neh  
alle  
die  
der  
Es  
Sch  
ger  
sag  
Kü  
ten  
ist.  
Kü  
Zus  
Ent  
and  
inn  
del  
Ver  
der  
we  
näh  
für  
zu  
Er  
ren  
Ein  
den  
bei  
dire  
men  
stre  
ters  
den

diese folgt im Allgemeinen wohl schon daraus, daß die erwähnten Modificationen in der Erstarrung bei den kleinen Globuliten niemals wahrgenommen werden, und dieser Unterschied bliebe auch bemerkenswerth, wenn wir selbst annehmen wollten, daß die hell durchscheinenden Kügelchen alle noch übersättigte Tropfen seyen. Woher rührt aber diese Verschiedenheit, worauf sind die Modificationen in der Erstarrung bei den größeren Tropfen zurückzuführen? Es scheint mir richtiger in diesen Fragen den Thatsachen Schritt vor Schritt zu folgen, als in apriorischer Schlussfolgerung alle weitere Forschung abzuschneiden. Hr. Weiss sagt: »Es ist kein Grund vorhanden, weshalb die kleineren Kügelchen nicht in demselben Zustande sich befinden sollten, wie die größeren, *da doch ihre Entstehung dieselbe ist.*« Ich möchte umgekehrt raisonniren: Die größeren Kügelchen befinden sich augenscheinlich nicht in demselben Zustande, wie die kleineren, und deshalb *muss wohl ihre Entstehung nicht genau dieselbe seyn.* Die einen wie die anderen sind durch Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs innerhalb eines zähflüssigen Magmas ausgeschieden, es handelt sich hier aber um quantitative Verschiedenheiten in dem Verhältniß von innerer Molecularkraft zu äußerem Widerstande, für welche die bestimmenden Momente freilich weder im Allgemeinen noch für den speciellen Fall schon näher zu bezeichnen sind. Der Unterschied der Masse ist für die Erklärung wohl nicht allein oder direct in Anspruch zu nehmen, denn wie erwähnt ist auch eine globulitische Erstarrung zwar selten, aber doch zuweilen bei den größeren Tropfen zu beobachten. Wohl aber erscheint mir der Einfluß der Begrenzungsflächen als störendes Moment bei den größeren Tropfen von viel größerer Bedeutung als bei den kleineren. Auch sind die größeren Tropfen nicht direct durch moleculare Gruppierung, sondern durch Zusammentreten kleiner Tropfen entstanden, und mag damit auch streng genommen nicht ein durchgreifender essentieller Unterschied ausgedrückt seyn, so ist doch deutlich, daß für den ersteren Vorgang wiederum alle störenden Einflüsse



der Umgebung, Strömung, Flächenanziehung usw. von viel größerem Einfluß sind. Durch diese Umstände wird die Einheit und Regelmäßigkeit der inneren Molecularbewegung gestört, und bevor eine gleichmäßige Regulirung zu Stande gekommen, wird in der Regel das Lösungsmittel verdunstet und dadurch die Erstarrung bedingt seyn. Bei den kleineren Globuliten ist für die Gestaltung und Gruppierung sehr vorwiegend das Verhältniß der inneren Molecularthätigkeit zum äußeren Widerstande maßgebend, bei den größeren Scheiben ist dieses Verhältniß getrübt, doch ist die Möglichkeit einer vorherigen Regulirung, und damit einer einheitlichen Erstarrung nicht unbedingt ausgeschlossen. Es mag dieß als ein Versuch gelten, die erwähnten Modificationen der Erstarrung zu deuten, man braucht jedoch nur die Beobachtung zu wiederholen, um zu erkennen, daß noch manche Erscheinungen dabei einer genaueren Erklärung bedürfen. Aber diese Besonderheiten, deren specielle Bedeutung ich gewiß nicht verkenne, haben für die Hauptfrage, um die es sich handelt, und der dieser Versuch eigentlich seine Erfindung verdankt, doch nur ein untergeordnetes Interesse, und deshalb bin ich, wie erwähnt, in meiner Abhandlung auch nicht näher darauf eingegangen. Wenn gleich die theoretischen Gesichtspunkte dort nur kurz und beiläufig angedeutet sind, so wird doch ein aufmerksames Studium zu der Ueberzeugung führen, daß es für meine Zwecke ziemlich irrelevant ist, ob die Globuliten erstarrte Schwefelkugeln oder noch übersättigte Tropfen sind. Ich bin der Ansicht, und glaube dieß nunmehr auch experimentell dargethan zu haben, daß in unserem Fall die Globuliten schließlich in der That erstarrt sind, aber ich habe auch ausdrücklich hervorgehoben, daß sie ursprünglich übersättigte Tropfen waren, und ich habe es damit wenigstens zweifelhaft gelassen, ob der betreffende Körper in festem oder in flüssigem Zustande in jene eigenthümliche Aggregatform eintritt, welche für die Krystalliten hezeichnend, und ob überhaupt der eine oder der andere dieser beiden Zustände für die Bildung der Krystalliten

not  
abe  
mer  
sin  
als  
mü  
Mo  
vor  
allz  
reg  
Sch  
die  
geg  
pfe  
for  
Ana  
den  
Erst  
über  
Mol  
stim  
mun  
nen  
gen  
vers  
allg  
viel  
in d  
such  
Sch  
selb

1)

st  
vo  
st  
el

nothwendige Bedingung ist. Das Wesen der Krystalliten aber ist darin gelegen, daß sphäroidische, amorphe Elementarkörper nach gewissen Richtungen axonal gruppiert sind; und wollen wir diese Thatsache auf die Globuliten, als auf jene Elementarkörper erklärend zurückführen, so müssen wir sagen, daß dieselben in Folge einer inneren Molecularthätigkeit einander nach bestimmten Richtungen vorzüglich anziehen. Diese Anziehung und, sofern sie nicht allzu sehr durch äußere Einwirkung gestört ist, auch die regelmäßige Gruppierung tritt bei dem Versuche mit dem Schwefel meistens sehr deutlich hervor<sup>1)</sup>, und hierdurch ist die überraschende Analogie mit den Schlacken-Krystalliten gegeben. Denkt man sich die Globuliten als flüssige Tropfen, so wird zwar die directe Beziehung der Aggregatform zu der Krystallform des Schwefels alterirt, jene Analogie aber bleibt vollwerthig bestehen. Uebrigens werden wir die Tropfen, es sey nun unmittelbar vor ihrer Erstarrung oder auch auf die Dauer, doch jedenfalls als übersättigte Lösungen betrachten müssen, für welche die Molecularbewegung des Schwefels bei der Anziehung bestimmend seyn dürfte. Wenn man nun die Uebereinstimmung der Formen berücksichtigt zwischen den beschriebenen Schwefelgebilden, den globulitischen Kalkniederschlägen, deren auch Weifs gedenkt, und den chemisch sehr verschiedenen Schlacken-Krystalliten, so wird man meine allgemeineren Schlußfolgerungen, soweit ich deren gebe, vielleicht nicht für allzu gewagt erklären; auch glaube ich in dieser Hinsicht auf den synthetischen Charakter des Versuches verweisen zu dürfen.

Dabei bin ich aber vollkommen überzeugt, daß der Schwefelversuch noch eine besondere Erklärung »aus sich selbst d. i. aus den besonderen Eigenschaften« des Schwefels

1) Die Abbildung, welche Weifs giebt, ist in dieser Beziehung nicht sehr glücklich gewählt, doch geht aus der Beschreibung (S. 326) hervor, daß ihm die Gruppierung »ganz nach Art von dendritischen Krystallgruppen in geraden, unter Winkeln zusammenstoßenden Linien« ebenfalls nicht fremd geblieben ist.



fels fordert. Es fragt sich hier namentlich, warum beim Schwefel, beim kohlelsauren Kalk oder bei gewissen anderen Verbindungen die krystallitischen Aggregatformen so viel häufiger zu beobachten oder leichter hervorzurufen sind als bei den meisten übrigen Körpern. Man wird diese Frage in Verfolg meiner Abhandlung berücksichtigt finden. Dann wird sich auch wohl ein entfernterer Zusammenhang ergeben zwischen den bisher besprochenen Erscheinungen und der interessanten Beobachtung von Frankenheim über die dimorphe Ausscheidung des Salpeters im verdunsteten Tropfen. Wie dieser Versuch bei Weifs zwischen den Beobachtungen und Erklärungen der Krystalliten zu stehen kommt, wird sicher manchem Leser undeutlich geblieben seyn. Der Uebergang ist aber leicht zu finden, wenn man die Anschauung gestattet, *dafs der Polymorphismus ebenso wie die Entstehung des Krystalliten durch seine Modification des äusseren Widerstandes, durch das veränderte Verhältnifs der inneren zur äusseren Molecularbewegung bedingt ist.* Ich glaube es hier aussprechen zu müssen, dafs ich diese Anschauung, speciell mit Hinweis auf die verschiedenen physikalisch-chemischen Reactionen, welche für die Abscheidung von Kalkspath oder Aragonit aufgefunden worden sind, im vorigen Jahre Hrn. Dr. Weifs mitgetheilt habe.

Was nun die eigentlichen Resultate betrifft, zu denen der Verfasser in seinem kritischen Referate gelangt, so werde ich mich darüber nach dem Gesagten nicht weiter zu verbreiten haben, zumal dieselben sich in der Sache mehr als es der Form nach scheinen möchte, als persönliche Ansichten qualificiren. Die Krystalliten sollen eingetheilt werden in krystallinische und amorphe. (Weifs scheint hier doch wieder an *erstarrte* Schwefel-Globuliten und Longuliten zu glauben, vergl. S. 331.). Die krystallinischen Krystalliten würde ich lieber als krystallitenartige d. h. durch krystallitisches Wachsthum entstandene Krystall-Aggregate bezeichnen. Die »amorphen« oder nicht krystallinischen Krystalliten näher zu untersuchen, ihre Bildungsweise und

ihre Beziehung zu den eigentlichen Krystallen wo möglich zu erklären, das ist eben das Problem, welches mich seit einer Reihe von Jahren vorzüglich beschäftigt. Wenn wir einmal aufhören wollen, bei der Erklärung des Aggregatzustandes mit den beiden „Wörtern“ *krystallinisch* und *amorph* Genüge zu nehmen, so scheinen mir die Thatsachen, welche ich in den erwähnten Abhandlungen mittheile, für jede weitere Theorie eine sehr beachtenswerthe Handhabe zu bieten. Ich mase mir keineswegs an, dieselbe vollständig oder auch in Besonderheiten stets richtig verwerthet zu haben.

Kann aber die thatsächliche Existenz des Krystalliten nicht bezweifelt werden, so wird man sich vom Standpunkt heutiger Naturforschung wohl leicht darüber trösten können, wenn, wie Hr. Weifs sagt, »in theoretischer Beziehung die Annahme eines wirklichen Ueberganges oder vermittelnden Zustandes von amorphen und krystallinischen Körpern bisjetzt noch nicht nachgewiesen zu seyn scheint.«

Unter den Kriterien für die Abgränzung der verschiedenen Molecularzustände gebührt unstreitig der doppelten Brechung oder der Polarisationswirkung eine hervorragende Stelle, aber wir können doch unmöglich bei der naiven Anschauung stehen bleiben, alles Doppelbrechende für fest und krystallinisch, alles Isotrope für *amorph* resp. *flüssig* zu erklären, wobei wir nur zudem über die eigentliche Bedeutung dieses Wortes gar keine Rechenschaft geben. Wir wissen, daß Krystallisation die Isotropie nicht allgemein ausschließt, und andererseits sind ja auch die Polarisationserscheinungen in Gläsern, organischen Membranen usw. allbekannte Erscheinungen. Auch bedarf es nicht der Erinnerung, daß sehr viel Körper uns sowohl im amorphen als im krystallinischen Zustande bekannt sind. Wenn uns nun im Allgemeinen z. B. die gepressten Gläser eine gewisse Uebergangs-Erscheinung zwischen den amorphen und krystallisirten Körpern darbieten, so hat der Gedanke gewifs nichts Befremdendes, derartige Uebergangszustände auch für einzelne constante Verbindungen oder Elemente

aufzusuchen, mit anderen Worten, die Entwicklungsstufe und die Bedingungen zu erforschen, welche für das Zustandekommen der molecularen Spannung oder Verdichtung, welche uns in den doppeltbrechenden Krystallen entgegentritt, maafsgebend sind.

Am Schlusse des erwähnten Referates finde ich eine recht sonderbare Reflexion. »Man wird oder soll vielleicht,« sagt Dr. Weifs, »durch den Verfasser der »Krystalliten« leichthin an jene Theorie der allmählichen Umbildung der Arten in der organischen Formenwelt erinnert werden; allein . . . « usw. Das »man wird« fällt wohl nicht mir zur Verantwortung; das »soll vielleicht« aber dürfte schwerlich genügende Veranlassung zur Correction darbieten. Ich sage am Schlusse meiner Abhandlung, dafs die Gränze zwischen Krystalliten und Krystallen schwer zu ziehen, dafs übrigens eine scharfe Gränze hier nach allen Analogien in der Natur nicht vorauszusetzen, und daher auch nicht zu vermissen sey. »Je mehr ich mich mit den hierher gehörigen Erscheinungen beschäftigte, desto mehr gelangte ich zu der Ueberzeugung, dafs durch dieselben die Kluft, welche bisher zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen zu liegen schien, allmählig ausgefüllt werden, und auch auf diesem Gebiete der einheitliche Entwicklungsgang der Natur mehr und mehr hervortreten dürfte.«

Wen diese harmlosen Sätze an die Darwin'sche Theorie erinnern, der mufs auch wissen, wie er sich mit der Erinnerung abfindet; gefällt sie ihm nicht, so kann er sie sich aus dem Sinne schlagen, eine specielle Anweisung hierzu ist schwerlich erforderlich.

Delft im Juni 1871.

Au  
vers  
ange  
keit  
gleich  
oder  
und  
men  
gens  
ermi  
wel  
keit  
kein  
nach  
Lich  
sen  
stim

dur  
sch  
Ge  
un  
He  
sol  
Av  
die  
be  
be  
far  
sch  
1

VII. *Ueber die Gränzen der Empfindlichkeit des  
Auges für Spectralfarben;  
von S. Lamansky in Heidelberg.*

Aus den einzelnen Beobachtungen, welche gelegentlich bei verschiedenen Untersuchungen über die Farbenempfindung angestellt wurden, ist es bekannt, daß die Perceptionsfähigkeit unseres Auges der Art ist, daß die Farbenstrahlen von gleicher lebendiger Kraft bei verschiedener Schwingungszahl oder Wellenlänge mit ungleicher Leichtigkeit empfunden und über gewisse Gränzen hinaus nicht mehr wahrgenommen werden. Um diese Beziehung des Empfindungsvermögens des Auges zu homogenen Lichtstrahlen genauer zu ermitteln, ist es nöthig, eine Methode zu finden, mittelst welcher man die absoluten Gränzwerte der Empfindlichkeit für einzelne Spectralfarben bestimmen könnte, weil wir kein festes Maass für die Empfindlichkeit setzen können, nach welchem es möglich wäre, die einzelnen homogenen Lichtstrahlen mit einander zu vergleichen, und deshalb müssen wir uns begnügen, dieses Vergleichen nach einem bestimmten Werthe der Empfindlichkeit anzustellen.

Die Bestimmung der absoluten Gränze der Lichtempfindung und überhaupt die Ermittlung des Verhältnisses zwischen der Intensität des objectiven Lichtes (Fechner'sches Gesetz), wurden bis jetzt am weissen Lichte angestellt und sie beruhen auf der Bestimmung der eben merklichen Helligkeitsunterschiede. Es existiren, meines Wissens, von solchen Bestimmungen für Farben nur die Versuche von Aubert<sup>1)</sup>, welcher mittelst der Masson'schen Scheibe die Gränze der Empfindlichkeit für die Farbenntiancen, Farbertöne und Farbenintensitäten zu bestimmen suchte. Aubert selbst giebt an, daß, wenn auf der weissen Scheibe farbige Sectoren angebracht werden und die Scheibe in schnelle Rotation gesetzt wird, farbige Kränze entstehen,

1) H. Aubert, Physiologie der Netzhaut, Breslau, 1865, S. 136.

durch welche überhaupt die Sichtbarkeit der Farben bestimmt wird. Aber, da nach Aubert's Ansicht ein Pigment immer dunkler ist als Weiß, so hält er diese Versuche auch gültig für die Bestimmung der Helligkeitsunterschiede der Farben. Wir werden unten sehen, daß diese Voraussetzung von Aubert nicht stichhaltig ist. Ueberhaupt scheint es mir, daß eine Bestimmung der absoluten Gränze der Farbenempfindung mit Hülfe der Pigmentfarben nicht maßgebend seyn kann, weil wir nicht im Stande sind, solche Farben rein darzustellen, ihre Helligkeit nach Belieben zu variiren und mit einander zu vergleichen. Es können solche Versuche nur an Farben des Sonnenspectrums angestellt werden, weil wir hier mehr im Stande sind, die Helligkeit der Farben anzugeben und sie allmählig nach Belieben abzustufen.

Ich werde hier die Methode kurz beschreiben, mittelst welcher die kleinsten Helligkeitsunterschiede in einzelnen Spectralfarben sich genau beobachten und dadurch die Empfindlichkeit unseres Auges für homogene Lichtstrahlen prüfen lassen.

Diese Methode, welche mir vom Geh.-Rath H. Helmholtz vorgeschlagen wurde, beruht auf dem bekannten physikalischen Principe, daß das polarisirte Licht in den Krystallen von doppelter Brechung in zwei Bündel von verschiedener Helligkeit zerfällt.

Ich isolirte eine Farbe aus dem Sonnenspectrum in einen schmalen Streifen, indem ich im Fernrohre des gewöhnlichen Spectralapparates zwei Spalten aufstellte. Es wurde zu diesem Zwecke aus dem Fernrohre das Ocular weggenommen, und durch eine Spalte das ganze Spectrum in Form eines schmalen Streifens dargestellt; die zweite Spalte diente dazu, um einzelne Farben aus diesem schmalen Spectrum zu isoliren. Ich betrachtete diesen farbigen Streifen mittelst eines doppelten Kalkspathprismas. Die dadurch entstandenen zweifarbigen Bilder waren von derselben Helligkeit, so lange das auf das Prisma einfallende Licht natürliches Licht war, und wenn ich dieses Licht polarisirte, indem ich es

durch  
gewis  
dun  
merk  
gränz  
merk

D  
führt.  
nicht  
sonde  
beleu  
Zwisc  
tralap  
auf d  
dieser  
der v  
Norm

N  
deutl  
rufen  
men,  
mit a  
beide  
konn  
den  
Aug  
diese  
Licht  
ligke  
wurd

I  
gela  
nach  
rech  
Lich  
tität

1)

durch einen Satz von planparallelen Glasplatten unter einem gewissen Winkel brechen liefs, entstand eine merkliche Verdunkelung des einen farbigen Bildes. Es ist nöthig zu bemerken, dafs die beiden farbigen Bilder dicht an einander gränzten, so dafs zwischen ihnen keine andere Gränze bemerkt werden konnte, als nur ihr Helligkeitsunterschied.

Der Versuch selbst wurde im dunkeln Raume ausgeführt. Die Sonnenstrahlen vom Heliostatenspiegel wurden nicht direct auf die Spalte des Spectralapparates gelenkt, sondern es wurde durch sie eine Scheibe von mattem Glase beleuchtet, um eine gleichmäfsige Lichtquelle zu haben. Zwischen der matten Glasscheibe und der Spalte des Spectralapparates wurde ein Satz von planparallelen Glasplatten auf der Kreistheilung eines Theodolithes aufgestellt. Mit dieser Kreistheilung wurde der Einfallswinkel, respective der Winkel, welchen der einfallende Lichtstrahl mit der Normale der Glasplatten bildete, gemessen.

Nachdem durch Einstellung unter gewissem Winkel eine deutliche Verdunklung des einen farbigen Bildes hervorgerufen wurde, liefs ich den Einfallswinkel allmählig abnehmen, bis diese Verdunklung eben verschwunden war, oder mit anderen Worten, bis der Unterschied in der Helligkeit beider farbigen Bilder nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Der Einfallswinkel, bei welchem diefs stattgefunden hatte, kann als Gränzwertb der Empfindlichkeit des Auges für die betreffende Farbe angesehen werden, weil dieser Winkel der bestimmten Quantität des polarisirten Lichtes entspricht, durch welche dieser eben merkliche Helligkeitsunterschied in zwei farbigen Bildern hervorgerufen wurde.

Die Quantität des partiell polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle für einen gegebenen Einfallswinkel kann nach den bekannten Reflexionsformeln von Fresnel<sup>1)</sup> berechnet werden. Setzen wir die Quantität des einfallenden Lichtes gleich 1, und bezeichnen wir durch  $rs$  die Quantität desjenigen reflectirten Lichtes, welches senkrecht der

1) Fresnel, *Annales de chimie et physique*. Bd. 46, S. 225.



Einfallsebene — und mit  $rp$  — welches parallel dieser Ebene polarisirt ist; ferner bezeichnen wir mit  $i$  den Einfallswinkel, mit  $i'$  den Brechungswinkel und mit  $\mu$  den Brechungscoefficient der Glasplatten, so entsteht zuerst das bekannte Verhältniß:

$$\sin i = \mu \sin i',$$

dann wird die Quantität des senkrecht der Einfallsebene polarisirten Lichtes

$$rs = \frac{1}{2} \frac{\sin^2 (i - i')}{\sin^2 (i + i')}$$

und die Quantität des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes

$$rp = \frac{1}{2} \frac{\tan^2 (i - i')}{\tan^2 (i + i')}$$

Die Summe  $rs + rp$  ist die Quantität des gesammten reflectirten Lichtes und die Differenz der beiden Ausdrücke  $(rs - rp)$  giebt uns die Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle. Die entsprechende Menge des polarisirten Lichtes wird auch im durchgelassenen Strahle enthalten seyn, weil

$$\left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\sin^2 (i - i')}{\sin^2 (i + i')} \right] - \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\tan^2 (i - i')}{\tan^2 (i + i')} \right]$$

zu demselben Ausdrucke führen wird. Dieser Grundsatz, daß der reflectirte und durchgelassene Strahl dieselbe Menge des polarisirten Lichtes enthalten würde, ist auch durch Versuche von Arago nachgewiesen.

Nach dem eben Angeführten ist die Quantität des polarisirten Lichtes nur für eine reflectirende Fläche gegeben; — für mehrere Glasplatten wird sie nach folgenden Formeln berechnet.

Die Menge des reflectirten Lichtes wird gleich

$$\frac{nr}{1 + (n-1)r}$$

und die Menge des durchgelassenen Lichtes gleich

$$\frac{1-r}{1 + (n-1)r}$$

wo  $n$  die Zahl der Glasplatten und  $r$  überhaupt die Menge des reflectirten Lichtes bedeutet <sup>1)</sup>.

Setzen wir nun für  $r$  die entsprechenden Werthe  $rs$  und  $rp$ , so finden wir, daß die gesammte Menge des reflectirten Lichtes von  $n$  Platten wird gleich:

$$\frac{1}{2} \frac{nrs}{1 + (n-1)rs} + \frac{1}{2} \frac{nrp}{1 + (n-1)rp} = \frac{1}{2}Rs + \frac{1}{2}Rp.$$

und die Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{nrs}{1 + (n-1)rs} - \frac{1}{2} \frac{nrp}{1 + (n-1)rp} \\ = \frac{\frac{1}{2}n(rs-rp)}{[1 + (n-1)rs][1 + (n-1)rp]} = \frac{1}{2}Rs - \frac{1}{2}Rp. \end{aligned}$$

Die Menge des durchgelassenen Lichtes von  $n$  Platten wird

$$\frac{1}{2} \frac{1-rs}{1 + (n-1)rs} + \frac{1}{2} \frac{1-rp}{1 + (n-1)rp} = \frac{1}{2}Ds + \frac{1}{2}Dp,$$

und die Menge des polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{1-rs}{1 + (n-1)rs} - \frac{1}{2} \frac{1-rp}{1 + (n-1)rp} \\ = \frac{\frac{1}{2}n(rs-rp)}{[1 + (n-1)rs][1 + (n-1)rp]} = \frac{1}{2}Ds - \frac{1}{2}Dp. \end{aligned}$$

Nach diesen letzten Gleichungen wurde die Menge des polarisirten Lichtes im durchgelassenen Strahle berechnet; sie entspricht, wie es schon hervorgehoben wurde, der Menge des polarisirten Lichtes im reflectirten Strahle. In unseren Versuchen war die Zahl der Glasplatten gleich 2 und die Glasplatten waren von Crown Glas, dessen Brechungscoefficient ich gleich 1,532 setzte.

Also ist uns durch einfache Messung des Einfallswinkels, unter welchem der durchgelassene Lichtstrahl polarisirt war, ein Mittel gegeben die kleinsten Helligkeitsunterschiede in den Farben zu bestimmen und dadurch die Empfindlichkeit

1) Die Ableitung dieser Formeln wurde schon von mehreren Physikern ausgeführt. Vgl. H. Helmholtz, Beschreibung eines Augenspiegels. Berlin, 1856, S. 45. Billet, *Traité d'Optique physique*. Paris 1858, p. 416. Stokes, *On the intensity of the light reflected from or transmitted through a pile of plates*. Phil. Mag. (4), 1862, p. 480.



unseres Auges für einzelne homogene Lichtstrahlen zu prüfen. Nun untersuchte ich mit Hülfe dieser Methode, wie sich die Intensität der Farbenempfindung mit der Veränderung der Intensität des objectiven farbigen Lichtes verändert. Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Gröfse des Einfallswinkels, bei welchem die erwähnte Verdunklung des einen farbigen Bildes eben verschwunden war, bei verschiedenen Breiten der vorderen Spalte des Spectralapparates, respective bei verschiedener Helligkeit der Farben. Ich will hier noch hervorheben, dafs alle diese Versuche für jede einzelne Farbe allein ausgeführt und die übrigen Farben abgesperrt wurden, um den Einflufs des Contrastes auszuschliessen, und da alle Versuche an gleich hellen Sonnentagen ausgeführt wurden und die Abstufung der Helligkeit für alle Farben in demselben Maafse bewerkstelligt wurde, so können die damit gewonnenen Resultate mit einander verglichen werden. Um eine bessere Uebersicht dieser Resultate zu bekommen, stelle ich die betreffenden Gröfsen des Einfallswinkels in eine Tabelle zusammen.

Die Größe des Einfallswinkels bei verschiedenen Breiten der Spalte.

Breite der Spalte in mm.	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84	0,96	1,08	1,20
Violett	29° 10'	21° 54'	18° 5'	18° 0'	17° 10'	16° 30'	16° 16'	16° 0'	16° 0'	16° 30'
Blau	25 30	21 4	15 2	15 0	13 24	12 24	11 54	11 29	11 29	10 15
Grün	28 37	25 12	19 30	14 42	12 10	10 12	10 8	10 8	10 8	10 8
Gelb	22 24	21 9	18 58	12 3	10 36	10 1	10 16	10 1	10 16	10 16
Orange	25 17	23 17	23 10	22 13	20 36	19 0	19 0	19 0	19 0	19 0
Roth <sup>1)</sup>	29 8	25 50	23 12	22 27	20 24	19 48	19 48	19 48	19 48	19 48

1) Um reines Roth zu bekommen, wurde der Spalte des Spectralapparates ein rothes Glas vorgesetzt.

Ein Blick auf nachstehende Tabelle zeigt uns schon, daß die Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben sehr verschieden ist. Für alle Farben nahm die Empfindlichkeit mit der Zunahme der Intensität des objectiven farbigen Lichtes zu. Außerdem sehen wir, daß bei größeren Breiten der Spalte die Empfindlichkeit etwas abgenommen hat; aber es ist eine ganz bekannte Thatsache, daß die Empfindlichkeit bei sehr starker Beleuchtung kleiner wird.

Ich nehme das arithmetische Mittel aus den vier letzten Einfallswinkeln, welche bei vier verschiedenen Breiten der Spalte fast dieselben waren und berechne nach der oben angegebenen Formel die Quantität des polarisirten Lichtes, und den dadurch hervorgerufenen Helligkeitsunterschied kann ich als Gränzwert oder als Maximum der Empfindlichkeit meines Auges für einzelne Spectralfarben betrachten, weil das Vermögen die eben merklichen Differenzen in der Helligkeit einzelner Farben zu unterscheiden, trotz der Zunahme der Intensität des objectiven farbigen Lichtes, constant geworden ist. Ich bekomme folgende Werthe für:

Violett	$\frac{1}{109}$
Blau	$\frac{1}{313}$
Grün	$\frac{1}{386}$
Gelb	$\frac{1}{386}$
Orange	$\frac{1}{76}$
Roth	$\frac{1}{76}$

Nach diesen absoluten Gränzwerten der Farbenempfindlichkeit können wir die Farben mit einander vergleichen und wir sehen, daß unser Auge für Roth weniger empfindlich als für andere Farben ist. Diese auf den ersten Blick sehr auffallende Erscheinung steht doch, wie es mir scheint, im Zusammenhange mit einigen Thatsachen, welche uns bereits aus der Farbenphysiologie bekannt sind. Es ist von vielen Forschern, Pyrkine, Dove, Helmholtz<sup>1)</sup>, constatirt worden, daß Blau bei schwächerem Lichte schon gesehen wird und Roth erst bei stärkerem. Es wird gewöhnlich angeführt, daß in Bildergallerien bei sinkendem Abend zu-

1) Vergl. Helmholtz. Physiolog. Optik, S. 314.

erst  
blau  
blind  
ben  
schon  
entw  
fserd  
der l  
für  
Farb  
H  
ner V  
anges  
Empf  
zu b  
ben  
des  
in de  
thode  
welch  
sicht  
bekan  
ximur  
Vers  
sehr  
lichte  
Reiz  
und  
von  
Dies  
wahr  
Schlu  
träge  
U  
über  
1) S  
Si  
Pog

erst die rothen Farben verschwinden und dann erst die blauen. Ferner, daß die Seitentheile der Retina ganz rothblind sind; dann die Thatsache selbst, daß unter allen Farbenblinden die Rothblinden die häufigsten sind, spricht schon sehr dafür, daß die Empfindung für Roth schwächer entwickelt ist, als für andere Grundfarben. Es liegen außerdem schon einige klinische Beobachtungen vor, daß bei der beginnenden Atrophie der Sehnerven das Auge zuerst für Roth blind wird und darauf erst für die anderen Farben.

Bei dieser Gelegenheit will ich hier noch anderer meiner Versuche erwähnen, welche ich im vorigen Sommer hier angestellt habe und welche mir ebenfalls zeigten, daß die Empfindung für Roth sehr träge ist. Ich suchte die Zeit zu bestimmen, welche nöthig ist, um die verschiedenen Farben wahrzunehmen, oder mit anderen Worten, die Dauer des Erregungsvorganges, welche durch verschiedene Farben in der Retina hervorgerufen wird, zu ermitteln. Die Methode, welcher ich mich dazu bediente, war dieselbe, mit welcher Exner<sup>1)</sup> die Zeit bestimmte, welche zu einer Gesichtswahrnehmung nöthig ist. Nach dieser Methode wird bekanntlich die Zeit bestimmt, welche vergeht, bis das Maximum der Empfindung eintritt. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir endlich gelungen, bei der Anwendung sehr starker Beleuchtung entweder mit directem Sonnenlichte oder von großen Petroleumlampen die Dauer der Reizung von Pigmentfarben, Roth und Blau, zu bestimmen, und in allen solchen Versuchen war die Dauer der Reizung von Roth immer wenigstens dreimal größer als von Blau. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und ich erwähne sie hier nur, weil sie mir ebenfalls erlauben, den Schluss zu ziehen, daß die Empfindung für Roth sehr träge ist.

Um mich übrigens von der Richtigkeit der Methode zu überzeugen, mit welcher ich die Gränzwerte der Empfind-

1) S. Exner, Ueber die zu einer Gesichtswahrnehmung nöthige Zeit. Sitzungsberichte d. Wien Akad. Bd. 58.

lichkeit für verschiedene Spectralfarben bestimmt habe, suchte ich noch mit der Masson'schen Scheibe die Gränzempfindlichkeit für Roth in folgender Weise zu ermitteln: Ich nahm eine Scheibe von weißem Papier<sup>1)</sup>, auf welcher die einzelnen schwarzen Striche mit der Ziehfeder radienweise gezogen wurden, welche bei der Rotation der Scheibe eine Reihe von grauen Kreisen entstehen ließen. Aus der Breite der schwarzen Striche und der Entfernung eines Punktes dieser schwarzen Striche von dem Mittelpunkt der Scheibe läßt sich die Differenz der Helligkeit zwischen den grauen Kreisen und der weißen Scheibe bestimmen und dadurch die Empfindlichkeit des Auges ermitteln. Wenn ich eine solche Scheibe in Rotation versetzte und sie mit bloßem Auge betrachtete, so konnte ich noch den grauen Kreis wahrnehmen, welcher dem Unterschiede der Helligkeit  $1) \frac{1}{135}$  entspricht, und wenn ich zwischen der Scheibe und dem Auge das rothe Glas vorsetzte, so konnte ich nur den Unterschied  $\frac{1}{60}$  oder  $\frac{1}{75}$  wahrnehmen. Diese Zahlen stimmen überein mit den Zahlen, welche ich für den Gränzwert der Empfindlichkeit für Roth nach der oben beschriebenen Methode gefunden habe. Jedenfalls kann man mit Hülfe der Masson'schen Scheibe die Gränzempfindlichkeit nicht so genau bestimmen, wie mit dem polarisirten Lichte.

Leider besitzen wir außer dem rothen Glase keine andersfarbigen Gläser, welche nur homogene Lichtstrahlen durchließen, so daß die Angaben für die übrigen Farben mit der Masson'schen Scheibe sich nicht controliren lassen. Doch will ich aber noch erwähnen, daß, wenn ich zwischen der rotirenden Scheibe und dem Auge ein gelbes Glas vorsetzte, die Zahl der grauen Kreise, welche ich wahrnehmen konnte, größer ist, als wenn ich die Scheibe mit bloßem Auge betrachte.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Empfindlichkeit unseres Auges für Grün, Gelb, Blau größer und für Violett, Orange, Roth kleiner ist, als für Weiß,

1) Vgl. Helmholtz. Physiolog. Optik, S. 314.

so dafs sich bei den Versuchen über die Farbenempfindung die Helligkeit des *Weifs* nicht gleich 1 setzen und die Helligkeit aller übrigen Farben damit vergleichen läfst, wie es Aubert in oben erwähnten Versuchen gethan hat.

Heidelberg, im Juli 1870.

### VIII. *Das kugelförmige Elektrodynamometer;* *von O. Frölich.*

Das Elektrodynamometer von W. Weber besitzt bekanntlich vor dem Galvanometer den grossen Vorzug, dafs es *unabhängig ist von den Veränderungen des magnetischen Moments eines Körpers*, sich also mit der Zeit beinahe gar nicht verändert. Zu diesem Vorzug kann leicht noch ein anderer, beinahe wichtigerer, hinzugefügt werden, die *Unabhängigkeit vom Erdmagnetismus*: denn, wenn die Bifilarrolle in zwei Hälften getheilt und die Stromrichtung in der einen Hälfte entgegengesetzt derjenigen in der anderen gemacht wird, so hebt sich die Wirkung des Erdmagnetismus auf; natürlich mufs dann, damit bei Durchleitung der Ströme die Wirkung der Multiplicatorrolle sich nicht ebenfalls selbst aufhebe, diese letztere auch in zwei Hälften mit entgegengesetzter Stromrichtung getheilt werden. Durch dieses Mittel können jedoch alle elektrodynamischen Messapparate, welche aus zwei mit Strömen bedeckten Flächen, einer festen und einer drehbaren, bestehen, unabhängig vom Erdmagnetismus gemacht werden, wenn nur der drehbare Theil symmetrische Gestalt hat in Bezug auf eine durch die Drehungsaxe gehende Ebene.

Ein Nachtheil, den das Weber'sche Elektrodynamometer mit dem Galvanometer theilt, ist die *complicirte Natur des Gesetzes*, welches die sogenannte *Multiplicatorfunction* oder das von der Multiplicatorrolle ausgeübte Dre-

hungsmoment befolgt; dieser Umstand ist zwar bei kleinen Ablenkungen, wenn Spiegelablesung angewendet wird, nicht störend, wohl aber bei größeren, wenn die Ausschläge eines Zeigers auf einer Kreistheilung gemessen werden. Es wirft sich daher die Frage auf, ob man dem Elektrodynamometer nicht eine Form geben könne, in welcher die Multiplicatorfunktion ein einfaches Gesetz befolge, so daß man dieselbe ohne Mühe theoretisch ableiten und ihre Form der empirischen Bestimmung am Apparate zu Grunde legen könne; ein solches Dynamometer würde dann den Vorzug der Unabhängigkeit von magnetischen Kräften mit denjenigen einer *a priori* für beliebig großen Ausschlag bekannten Multiplicatorfunktion verbinden, zwei Eigenschaften, welche keinem der gebräuchlichen Strommessungsapparate vereint zukommen.

Nun ist vor auszusehen, daß das Gesetz der Wirkung der Ströme aufeinander einfacher ausfallen wird, wenn die beiden, mit Strömen bedeckten Flächen während der Drehung des einen ihre relative Lage nicht verändern, d. h. wenn beide Rotationsflächen sind, deren Axe zur Drehungsaxe gemacht wird, und wenn ferner für die beiden Flächen zwei ähnliche Rotationsflächen gewählt werden. Solche Instrumente haben dann noch den Vorzug, daß die beiden, mit Strömen bedeckten Flächen an allen Stellen beinahe zur Berührung gebracht werden können, und zwar bei jedem beliebigen Ausschlag; diese Eigenschaft, welche weder dem Galvanometer, noch dem Rollendynamometer zukommt, wird im Allgemeinen die Empfindlichkeit erhöhen.

Die einfachsten, nach dieser Vorschrift zu construiren den Elektrodynamometer sind das *cylindrische*, das *kegelförmige* und das *kugelförmige*; die Form der einzelnen Ströme ist je die Durchschnittsfigur einer mit der Rotationsaxe parallelen Ebene mit der betreffenden Rotationsfläche, es nimmt daher der einzelne Umgang beim Cylinder die Gestalt eines Rechtecks, beim Kegel diejenige eines durch eine Gerade abgeschnittenen Hyperbelzweiges, bei der Kugel diejenige eines Kreises an. Es wäre keine uninteres-

sant  
dynam  
den  
zu v  
heit  
lung  
kuge  
ganz  
chem  
d. h  
die  
dem  
stru  
krei  
die  
dure  
(die  
weit  
tung  
beid  
geri  
mus  
deck  
mag  
Kre  
bele  
mö  
wen  
die  
hält  
zu  
seh



sante Aufgabe, die Theorie dieser drei einfachsten Rotationsdynamometer durchzuführen und sie unter sich hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Form der Multiplicatorfunction zu vergleichen; es ist aber vor Allem auch die Verschiedenheit in den mechanischen Schwierigkeiten bei der Herstellung zu berücksichtigen. Da nun diese letzteren bei dem kugelförmigen wohl am geringsten sind, indem sich eine ganz einfache Construction für dasselbe angeben lässt, suchen wir im Folgenden die Theorie desselben aufzustellen, d. h. wir bestimmen das von der festen Stromfläche auf die drehbare ausgeübte Drehungsmoment und ziehen aus dem Resultat einige Schlüsse für die Anwendung des Instruments.

Was die gegenseitige Entfernung der einzelnen Stromkreise betrifft, so setzen wir voraus, dass auf beiden Kugeln die einzelnen Ströme in der Richtung der Axe, d. h. der durch die Mittelpunkte der Stromkreise gehenden Geraden (die zugleich senkrecht auf der Drehungsaxe steht), gleichweit von einander abstehen. In Bezug auf die Stromrichtung betrachten wir beide Fälle, wenn die Ströme in den beiden Halbkugeln *gleich*, und wenn sie *entgegengesetzt gerichtet* sind; im ersten Falle übt dann der Erdmagnetismus eine Wirkung aus.

Wir suchen vorerst das Potential der mit Strömen bedeckten, inneren Kugel auf einen äusseren Punkt mit der magnetischen Masse  $m'$ .

Wenn man nach dem Ampère'schen Satz durch jeden Kreisstrom eine auf beiden Seiten mit magnetischer Masse belegte Kugelkappe (immer die kleinere von den beiden möglichen) legt, so ist bekanntlich die magnetische Belegung, wenn  $\delta v$  die Dicke der Fläche und  $j$  die Stromstärke,  $\frac{j}{\sqrt{2}} \frac{1}{\delta v}$ ; die Belege der einzelnen Ströme addiren sich und man erhält eine von den beiden Enden der Axe nach der Mitte zu abnehmende Doppelbelegung  $m = \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{1}{\delta v} \alpha R \cos \vartheta$  (abgesehen vom Zeichen), wenn  $\alpha$  die Anzahl der Kreisströme,

welche auf die Längeneinheit der Axe kommen,  $R$  der Radius der Kugel und  $\vartheta$  der Winkel, den der nach dem Oberflächenelement gezogene Radius mit dem positiven Theil der Axe bildet. Wir nehmen die Belegung auf der Halbkugel  $H^{(1)}$ , welche den positiven Theil der Axe umschließt, außen positiv, innen negativ an, dann ist, wenn  $E$  die Entfernung des Oberflächenelements  $d\omega$  von dem Punkt  $m'$ , das Potential derselben auf  $m'$ :

$$H^{(1)}.m' = m' \int_{H^{(1)}} \left\{ \frac{m \cdot d\omega}{E} - m \cdot d\omega \left( \frac{1}{E} - \delta \nu \cdot \frac{d \frac{1}{E}}{dR} \right) \right\} = m' \int_{H^{(1)}} m d\omega \cdot \delta \nu \cdot \frac{d \frac{1}{E}}{dR},$$

wo  $\int_{H^{(1)}}$  eine Integration über die Oberfläche der Halbkugel  $H^{(1)}$

bedeutet. Es sey nun  $r$  der vom Mittelpunkt nach  $m'$  gezogene Radius Vector,  $\varphi$  der Winkel der durch die Axe und das Oberflächenelement gelegten Ebene mit der durch die Axe und  $r$  gelegten,  $\vartheta'$  der Winkel, welchen  $r$  mit dem positiven Theil der Axe bildet, endlich  $\mu = \cos \vartheta$ ,  $\mu' = \cos \vartheta'$ ; dann ist

$$H^{(1)}.m' = m' \frac{j^\alpha}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^1 R^2 d\varphi \cdot \mu d\mu \frac{d \frac{1}{E}}{dR}, \text{ wo}$$

$$E = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR(\mu \cdot \mu' + \sqrt{1 - \mu^2} \cdot \sqrt{1 - \mu'^2} \cdot \cos \varphi)}.$$

Wir entwickeln nach Kugelfunctionen und erhalten in bekannter Bezeichnung:

$$\begin{aligned} H^{(1)}.m' &= m' \frac{j^\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \int_0^{2\pi} \int_0^1 d\varphi \cdot d\mu \cdot \mu \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n \left( \frac{R}{r} \right)^n \cdot Q_n(\mu, \mu', \varphi) \\ &= m' \cdot 2\pi \frac{j^\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \int_0^1 d\mu \cdot \mu \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n \left( \frac{R}{r} \right)^n \cdot P_n^\mu \cdot P_n^{\mu'}. \end{aligned}$$

Nun ist für ungerade  $n$ :  $\int_0^1 d\mu \cdot \mu \cdot P_n^\mu = 0$ , mit Ausnahme von  $n = 1$ , indem  $\int_0^1 d\mu \cdot \mu \cdot P_1^\mu = \frac{1}{2}$ , und für gerade  $n$ :

$$\int_0^1 d\mu \cdot \mu \cdot P_\mu^* = -(-1)^{\frac{n}{2}} \frac{P_n}{(n-1)(n+2)},$$

wo

$$P_n = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots n-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots n};$$

es ist daher

$$H^{(1)} \cdot m' = m' \cdot 2\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^2}{r} \left\{ \frac{1}{3} \frac{R}{r} P_\mu^1 \right. \\ \left. - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n}{(2n-1)(2n+2)} P_{2n} \left(\frac{R}{r}\right)^{2n} \cdot P_{\mu'}^{2n} \right\},$$

das constante Glied lassen wir, wie auch im Folgenden überall weg, weil es später bei der Bildung des Drehungsmomentes durch Differenziation doch wegfällt.

Das Potential  $H^{(2)} \cdot m'$  der anderen Halbkugel auf  $m'$  ist, wenn die Ströme in derselben entgegengesetzt gerichtet sind, (aussen positive, innen negative Belegung)

$$H^{(2)}(\mu') = H^{(1)}(-\mu'),$$

dagegen, wenn sie gleich gerichtet sind,

$$H^{(2)}(\mu') = H^{(1)}(-\mu'),$$

(aussen negative, innen positive Belegung); es ist also das Potential  $K \cdot m'$  der ganzen Kugel auf  $m'$  im Falle gleicher Stromrichtung

$$K \cdot m' = m' \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{r^2} \cdot P_\mu^1$$

und im Falle entgegengesetzter Stromrichtung

$$K \cdot m' = -m' \cdot 4\pi \frac{j\alpha}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{r} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n}{(2n-1)(2n+1)} P_{2n} \cdot \left(\frac{R}{r}\right)^{2n} \cdot P_{\mu'}^{2n}$$

Um das Potential der inneren Kugel auf die äussere zu bestimmen, verwandeln wir die letztere, ähnlich wie die erstere, in zwei Halbkugeln mit von den Enden der Axe an abnehmender, doppelter magnetischer Belegung. Die Stromrichtung in der den positiven Theil ihrer Axe umschliessenden, äusseren Halbkugel sey dieselbe, wie in der

entsprechenden inneren Halbkugel, diejenige in der zweiten Halbkugel entweder gleich oder entgegengesetzt. Wenn die Größen  $m_1, R_1, \mu_1, q_1, \delta v_1, j_1, \alpha_1$  für die äußere Kugel dieselbe Bedeutung haben, wie  $m, R, \mu, q, \delta v, j, \alpha$  für die innere, wenn ferner  $\Theta$  der Winkel, den die beiden Axen mit einander bilden, und  $M = \cos \Theta$ , so ist das Potential der inneren Kugel auf die äußere im Falle gleicher Stromrichtung:

$$KK_1 = \int_{K_1} \{m_1 \cdot K(R_1) - m_1 \cdot K(R_1 - \delta v_1)\} = \delta v_1 \cdot \int_{K_1} m_1 \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1},$$

wo  $\int_{K_1}$  eine Integration über die äußere Kugel bedeutet, oder

$$KK_1 = -\frac{8\pi}{3} \frac{j\alpha}{V^2} \frac{j_1\alpha_1}{V^2} \frac{R^3}{R_1} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} R_1^2 \cdot d\varphi_1 \cdot d\mu_1 \cdot R_1 \mu_1 \cdot P_{\mu'},$$

oder da

$$\mu' = \mu_1 \cdot M + \sqrt{1 - \mu_1^2} \cdot \sqrt{1 - M^2} \cdot \cos \varphi_1,$$

$$KK_1 = -\frac{16}{3} \pi^2 \frac{j\alpha}{V^2} \frac{j_1\alpha_1}{V^2} R^3 \cdot \int_{-1}^{+1} d\mu_1 \cdot \mu_1 \cdot P_{\mu_1}^1 \cdot P_M^1$$

$$= -\frac{32}{9} \pi^2 \frac{j\alpha}{V^2} \frac{j_1\alpha_1}{V^2} R^3 \cdot P_M^1$$

$$= -\frac{32}{9} \pi^2 \frac{j\alpha}{V^2} \frac{j_1\alpha_1}{V^2} R^3 \cdot \cos \Theta.$$

Im Fall entgegengesetzter Stromrichtung haben beide Halbkugeln außen positive, innen negative Belegung und das Potential der inneren Kugel auf die eine Halbkugel  $H^{(1)}$  wird gleich demjenigen der inneren Kugel auf die andere äußere  $H_1^{(2)}$ , und man hat

$$KK_1 = \delta v \int_{K_1} m_1 \cdot \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1} = 2 \cdot \delta v \int_{H_1^{(2)}} m_1 \cdot \left(\frac{dK}{dr}\right)_{R_1},$$

oder

$$KK_1 = 8\pi \frac{j_a j_{1a_1}}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{V^2} R_1 \int_0^{2\pi} \int_0^1 d\varphi_1 \cdot d\mu_1 \cdot \mu_1 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)(2n+2)} p_{2n} \cdot \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} \cdot Q_{(\mu_1, \mu_1, \varphi_1)}^{2n}$$

oder

$$KK_1 = -16\pi^2 \frac{j_a j_{1a_1}}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{V^2} R_1 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)^2(2n+2)^2} p_{2n}^2 \cdot \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} \cdot P_M^{2n}.$$

Die negativen Differentialquotienten nach  $\Theta$  dieser beiden Potentiale sind bekanntlich die Drehungsmomente, und man hat daher als *Drehungsmoment bei gleicher Stromrichtung*

$$M = -\frac{32}{3} \pi^2 \frac{j_a j_{1a_1}}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{V^2} \sin \Theta$$

und als *Drehungsmoment bei entgegengesetzter Stromrichtung*

$$M' = 16\pi^2 \frac{j_a j_{1a_1}}{\sqrt{2}} \frac{R^3}{V^2} R_1 \cdot \sqrt{1 - M^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n(2n+1)}{(2n-1)^2(2n+2)^2} p_{2n}^2 \cdot \left(\frac{R}{R_1}\right)^{2n} \cdot \frac{dP_M^{2n}}{dM}$$

oder in Zahlen

$$M' = -4,5 \cdot \pi^2 \frac{j_a j_{1a_1}}{\sqrt{2}} \frac{R^4}{V^2} R_1 \sin \Theta \cdot \cos \Theta \left\{ \begin{aligned} &1 + \\ &+ 0,07716 \left(\frac{R}{R_1}\right)^2 (7 \cos^2 \Theta - 3) + \\ &+ 0,01025 \left(\frac{R}{R_1}\right)^4 (77 \cos^4 \Theta - 70 \cos^2 \Theta + 11) + \\ &+ \dots \end{aligned} \right.$$

Man kann nun auch, statt der Ableitung magnetische Kugelflächen von doppelter, wachsender Belegung zu Grunde zu legen, durch jeden Kreisstrom eine Ebene legen und nach dem Ampère'schen Satz ihn ersetzen durch ein mit Elementarströmen bedecktes Gebiet derselben, bei der inneren Kugel durch eine Kreisfläche, bei der äusseren durch eine unendliche Ebene mit kreisförmigem Ausschnitt, dann die über einander liegenden Elementarströme zu Solenoiden vereinigen und diese durch magnetische Pole ersetzen; man erhält auf diese Weise die beiden Kugeloberflächen, eine durch den Mittelpunkt gelegte, senkrecht zu der Axe der inneren Kugel stehende Fläche eines grössten Kreises, eine entsprechende, senkrecht zu der Axe der äusseren Kugel stehende und durch den Mittelpunkt gehende, unendliche Ebene mit kreisförmigem Ausschnitt und zwei an den Spitzen der Axe der äusseren Kugel angelegte Tangentialebenen, sämmtlich einfach mit magnetischer Masse belegt. Die Formeln, welche sich auf diesem Wege für die beiden Drehungsmomente ergeben, stimmen völlig mit den obigen überein.

Unsere Erwartung, die Drehungsmomente im vorliegenden Fall ohne Schwierigkeit genau berechnen zu können, hat sich demnach erfüllt; man kann auch ohne Mühe die Theorie noch weiter verfolgen: statt einer Lage von Kreisströmen auf jeder Kugel mehrere Lagen annehmen, ferner die oben stillschweigend gemachte Voraussetzung, dass die Kreisströme sehr nahe nebeneinander liegen, fallen lassen, usw.

Was die Convergenz der Reihe für  $M'$  betrifft, so ist dieselbe befriedigend, wenn  $\frac{R}{R_1}$  nicht nahe gleich 1; im letzteren Fall müssen zur Darstellung von Beobachtungen mehrere Glieder der Reihe berechnet werden.

Der Ausdruck für  $M$  zeigt, dass im Falle gleicher Stromrichtung das Drehungsmoment der Stromwirkung in möglichst einfacher Weise abhängt von der Ablenkung, und zwar für beliebig grosse Werthe derselben; ferner aber,

dafs dasselbe völlig unabhängig ist von  $R_1$ , dem Radius der äufseren Kugel, so dafs es also in diesem Falle gar keinen Vortheil bringt, die äufseren Kugel möglichst nahe an die innere zu legen. Auch im Falle entgegengesetzter Stromrichtung ist das Drehungsmoment im Wesentlichen abhängig von der Gröfse der inneren Kugel.

Wir betrachten noch die *Verwendung des Instrumentes für die Messung von Strömen durch einfache Ablenkung.*

Als der Stromanziehung entgegenwirkende Kraft wird man jedenfalls, ausser dem Erdmagnetismus im Falle gleicher Stromrichtung, bifilare Aufhängung benutzen und durch dieselbe zugleich den Strom in die innere Kugel einleiten.

Die Einführung von *entgegengesetzter Stromrichtung* wird hauptsächlich bei längere Zeit fortgesetzten Beobachtungen nützlich seyn, indem alsdann die Reduction auf gleiche Kraft des Erdmagnetismus wegfällt, so z. B. bei gröfseren Reihen von Temperaturbeobachtungen mittelst Thermoketten. Die Multiplicatorfunction wird dann ein für allemal bestimmt.

Bei *gleicher Stromrichtung* hat man zwar den Vortheil einer höchst einfachen Multiplicatorfunction, aber den Nachtheil der Einwirkung des Erdmagnetismus. Die horizontale Componente des letzteren läfst sich jedoch durch das Dynamometer selbst durch blofse Umkehrung des Stromes bestimmen, wie auch beim Weber'schen Instrument, während bei allen übrigen Strommessungsapparaten für diese Bestimmung noch ein zweiter Apparat zu Hülfe genommen werden mufs.

Man bringe z. B. die Axe der äufseren Kugel in den magnetischen Meridian, stelle diejenige der inneren Kugel senkrecht darauf und leite durch beide Kugeln den Strom  $j$ , so ist im Gleichgewicht

$$-pj^2 \cdot \sin \Theta + qG \cdot \cos \Theta - cHj \cdot \sin \Theta = 0,$$

woraus

$$\cotg \Theta = \frac{pj^2 + cHj}{qG};$$



hier ist  $G$  das Gewicht der inneren Kugel,  $H$  die horizontale Componente des Erdmagnetismus,  $\Theta$  der Winkel, den die beiden Axen mit einander bilden, und

$$p = \frac{16}{9} \pi^2 \alpha^2 R^3, \quad c = \frac{4}{3} \pi \frac{\alpha}{\sqrt{2}} R^3,$$

und ferner

$$q = \frac{o u}{4 L},$$

wenn  $o$  und  $u$  die Entfernungen resp. zwischen den Aufhängepunkten und zwischen den Befestigungspunkten der Drähte der bifilaren Aufhängung,  $L$  ihre Länge. Kehrt man nun den Strom in beiden Kugeln um, so wird

$$\cotg \Theta' = \frac{p j^2 - c H j}{q G};$$

man hat daher

$$\frac{1}{2} (\cotg \Theta + \cotg \Theta') = \frac{p j^2}{q G}$$

und

$$\frac{1}{2} (\cotg \Theta - \cotg \Theta') = \frac{c H j}{q G}.$$

Die Größe  $q G$  kann in bekannter Weise für sich bestimmt werden durch Messung der Schwingungsdauer und des Trägheitsmoments der inneren Kugel, wenn keine Ströme dieselbe durchfließen; man erhält daher  $j^2$ , sowie das Product  $H j$  unmittelbar durch Gewichte ausgedrückt.

Für die Ausführung des kugelförmigen Dynamometers ist wohl die einfachste Construction der Kreisströme auf der Kugeloberfläche die folgende: man walzt dicken Kupferdraht in einen Blechstreifen aus, fertigt eine Holzkugel an von etwas kleinerem Durchmesser, als welchen die Dynamometerkugel erhalten soll, steckt eine Axe durch dieselbe, und wickelt nun das Kupferblech spiralig um diese Axe auf, indem man stets die innere Seite desselben an die Holzkugel andrückt; jede Halbkugel wird auf diese Art für sich gewickelt. Die Isolirung bewirkt ein Seidenband, welches der ganzen Länge nach auf dem Kupferstreifen aufgeklebt ist.

Ich hoffe später Gelegenheit zu haben, Messungen zu beschreiben, die mittelst eines solchen Dynamometers angestellt sind.

Hohenheim, im April 1871.

### IX. *Ueber die Spectra der Blitze;* *von Dr. H. Vogel.*

Ein überaus starkes Gewitter, welches am Abend des 2. September mehrere Stunden lang anhielt, gab Gelegenheit Spectra der Blitze genauer zu untersuchen. Die Blitze waren meist Flächenblitze und folgten so schnell auf einander, daß oft mehrere Secunden lang die Gegend mit Tageshelle erleuchtet schien.

Schon in kleineren Spectroskopen war bei den meisten Blitzen eine große Anzahl heller Linien und Banden zu erkennen; besonders hell waren Linien im Grün und Blau und hierunter wieder die Doppellinie des Luftspectrums (500,3 Milliontel Millimeter Wellenlänge) am intensivsten. Im rothen Theil des Spectrums traten bei vielen Blitzen auch recht helle Linien auf.

Mit Hilfe eines größeren Spectralapparates, der genauere Messungen zuläßt, gelang es Hrn. Dr. Lohse und mir einige der hellsten Linien zu bestimmen. Der Spalt des Spectroskops war so weit geöffnet, daß die Natronlinien eben noch getrennt gesehen werden konnten, die Doppellinie des Luftspectrums (500,3 Milliontel Millimeter Wellenlänge) dagegen in eine etwas breite Linie zusammenfloß.

Das Plötzliche der Erscheinung macht die Messung äußerst schwierig, doch wird die Unsicherheit der aus einer Messung abgeleiteten Wellenlänge 0,5 Milliontel Millimeter

nicht überschreiten. Die Beobachtungen ergaben für die Wellenlängen der einzelnen Linien:

	Milliontel- Millimeter	Anzahl d. Beobachtungen	Bemerkungen
1	534,1	1	Schwache Linie
2	518,4	1	Ziemlich helle Linie
3	500,2	5	Sehr helle Linie, vorher eine schwächere
4	486,0	2	helle Linie
5	von 467,3 } bis 458,3 }	2	Breites helles Lichtband.

In der Nähe von *G* befand sich noch ein zweites breites Lichtband. Die Linien im Roth waren zu schwach zur Messung.

Linie 1 ist im Spectrum des Sauerstoffs zu finden, 2, 3 und 5 sind identisch mit Linien des Spectrums, welches man erhält, wenn man den elektrischen Funken durch atmosphärische Luft schlagen läßt. Linie 4 coïncidirt mit einer hellen Linie des Wasserstoffs ( $H\beta$ ).

Durch diese Messungen dürfte die zu erwartende Identität des Spectrums der Blitze, mit dem durch gewöhnliche elektrische Entladungen in der Luft erzeugten Funkenspectrum, als nachgewiesen zu betrachten seyn. Die Sauerstoff- und Wasserstofflinie läßt auf eine Zersetzung des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfs durch den Blitz schließen.

Nicht alle Blitze gaben übrigens dieses Linienspectrum; bei einigen erschienen die hellen Linien auf continuirlichem Grunde, in dem alle Farben des Spectrums vertreten waren; bei andern war nur ein continuirliches Spectrum ohne Linien zu erkennen. Die Blitze, welche ein Linienspectrum zeigten, waren noch darin verschieden, daß bei einigen helle Linien bis ins Roth des Spectrums sich erstreckten, bei andern nur in Grün und Blau Linien zu erkennen waren.

Bothkamp-Sternwarte 1871, Sept. 11.

X.

(Bü)

No

Spec

spec

gew

klein

Dies

schon

was

er s

A

ange

Ich

tigst

glas

nien

Man

Pris

Schä

eine

tet,

daß

rend

We

trüb

wen

L

schie

die

terv

will

**X. Verschiebung der Spectrallinien unter Wirkung der Temperatur des Prismas;  
von Hrn. Blaserna.**

(Bibl. univ. Aout 1871. Briefliche Mittheilung an Hrn. E. Gautier.)

Noch theile ich Ihnen eine Thatsache mit, die für die Spectroskopie nicht unwichtig ist. Als ich das Sonnenspectrum durch ein Schwefelkohlenstoff-Prisma betrachtete, gewahrte ich, daß sich die Fraunhofer'sche Linien durch kleine Temperaturveränderungen beträchtlich verschoben. Diese Thatsache ist für Flüssigkeiten nicht neu; sie wurde schon im Laboratorium von Verdet beobachtet. Und was den Brechungsindex betrifft, so weiß man längst, daß er sich mit der Temperatur ändert.

Allein für die starren Körper hat man im Allgemeinen angenommen, daß diese Aenderungen unbedeutend seyen. Ich hatte also die Idee mit der für die Spectroskopie wichtigsten Substanz zu operiren und bediente mich eines Flintglasprismas von Duboscq. Die Verschiebungen der Linien sind hier viel schwächer, jedoch deutlich sichtbar. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man das Prisma im Sonnenschein erhitzt, es dann rasch in das im Schatten stehende Spectroskop versetzt, und auf irgend eine Linie einstellt. In dem Maasse als das Prisma erkaltet, verschiebt sich die Linie, und zwar beim Glase so, daß die Ablenkung mit sinkender Temperatur zunimmt, während beim Schwefelkohlenstoff das Gegentheil stattfindet. Wenn die Temperatur des Prismas nicht gleichförmig ist, trüben sich die Fraunhofer'schen Linien und werden wenig sichtbar.

Bei meinem Flintglasprisma von 60° habe ich die Verschiebungen der Doppellinie des Natriums gemessen; allein die Messungen umspannten nur ein kleines Temperatur-Intervall. Um Ihnen eine Idee von unserem Klima zu geben, will ich Ihnen sagen, daß ich sechs Wochen lang, wäh-

rend ich die günstigsten Stunden des Tages und der Nacht wählte, kein größeres Intervall als höchstens  $5\frac{1}{2}$  Grad erhalten konnte. Als ich indeß ein vortreffliches Theodolith-Spectrometer von Starke in Wien anwandte, welches Messungen bis auf eine Secunde gestattet, konnte ich ermitteln, daß sich die Linie  $D$  um  $3''$  für einen Centigrad verschiebt. Diese Verschiebung ist ziemlich stark, da der Abstand zwischen  $D$  und  $D'$  in meinem Apparat  $12''$  beträgt. Es folgt daraus, daß eine Veränderung von  $4^{\circ}$  C. hinreicht, um  $D$  an den Ort von  $D'$  zu versetzen. Diefs ist für die Spectroskopie eine um so größere Fehlerquelle, als man leicht in sie verfällt, wenn man z. B. eine in vollem Sonnenschein gemachte Beobachtung mit einer im Schatten angestellten vergleicht, oder eine am Mittag gemachte mit einer bei Nacht oder des Morgens angestellten.

Es giebt also nur eine einzige gute Methode der spectroscopischen Vergleichung, nämlich die Superposition der Spectren. In anderen Fällen muß man sein Spectroskop graduiren und oft die Temperatur bestimmen, was schwierig ist, wenn man z. B. die Sonne beobachtet. Aus diesem Grunde bedarf mehr als eine spectroscopische Messung der Wiederholung.

### XI. *Gefärbte Gelatinblättchen als Objecte für das Spectroskop; von E. Lommel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsber. d. phys. med. Gesellsch. zu Erlangen, Juli 1871.)

Um bei der Demonstration der Absorptionserscheinungen löslicher Farbstoffe die Umständlichkeit der Anwendung von Lösungen in Glasgefäßen zu vermeiden, gebrauche ich *Gelatinblättchen*, welche mit den betreffenden Farbstoffen gefärbt sind. Dieselben werden, um sie vor Abnutzung,

Luft v  
plättch  
chen  
auf d  
denste  
zur F  
objec  
tiv b  
Stand  
trum  
ohne  
anste  
I  
dicke  
bequ  
von  
Färb  
keilf  
größ  
über  
I  
Gela  
in A  
Anil  
jedc  
lösu  
verv  
phy  
Lich  
che  
wor  
ken

Luft und Staub zu schützen, zwischen zwei farblose Glasplättchen gefasst, und erweisen sich selbst bei empfindlichen Farbstoffen als vollkommen haltbar. Man kann sich auf diese Weise eine compendiöse Sammlung der verschiedensten Farbstoffe anlegen, welche zur Demonstration stets zur Hand sind, sey es, dafs man das Absorptionsspectrum objectiv entwerfen, oder mittelst des Spektroskops subjectiv beobachten will. Man ist damit z. B. jederzeit im Stande, die Veränderungen vorzuzeigen, welche das Spectrum des Blutfarbstoffs durch verschiedene Agentien erfährt, ohne die zeitraubenden Operationen mit frischem Blute anstellen zu müssen.

Die Aenderungen des Absorptionsspectrums für immer dickere Schichten des farbigen Mittels lassen sich rasch und bequem darstellen, indem man eine immer gröfsere Anzahl von Gelatinblättchen gleicher Dicke und gleich intensiver Färbung auf einander schichtet. Die Erscheinungen einer keilförmigen Schicht kann man nachahmen, indem man eine gröfsere Anzahl schwach gefärbter Blättchen treppenartig über einander legt.

Die Herstellung völlig homogener und durchsichtiger Gelatinblättchen gelingt selbst mit Farbstoffen, welche zwar in Alkohol, nicht aber in Wasser, löslich sind, wie z. B. Anilinfarben und Chlorophyll. Die Chlorophyllgelatin giebt jedoch nicht das Spectrum der alkoholischen Chlorophylllösung, welche zur Färbung der wässerigen Gelatinlösung verwendet wurde, sondern dasjenige des *festen* Chlorophylls, wie es lebende Pflanzenblätter im durchfallendem Lichte zeigen. Bei andern Farbstoffen habe ich einen solchen Unterschied im Spectrum des in der Gelatine fest gewordenen Farbstoffs gegenüber seiner Lösung nicht bemerken können.

## XII. *Notiz zur Kenntniss der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung; von A. Forster.*

In den Berliner Berichten über die Fortschritte der Physik, Jahrgang 1866 S. 206, fand ich ein kurzes Referat der Arbeit von Wyruboff über die färbenden Substanzen des Flußspathes, nach welcher Wyruboff die Phosphorescenz des Flußspathes als von der Zusammensetzung beigemengter organischer Substanz abhängig erklärt.

Das kurze, entschiedene Aussprechen dieser *total irrigen* Meinung veranlaßte mich die Sache näher zu prüfen und zunächst die Originalarbeit zu studiren.

Hr. Wyruboff hat in seiner Arbeit als färbende Substanzen der Flußspäthe Kohlenwasserstoffe nachgewiesen und sagt bei Besprechung des Flußspathes von Wölserndorff wörtlich:

» *La phosphorescence est très-intense dans la fluorine de Welsendorff, mais elle cesse immédiatement après la décoloration, comme dans toutes les fluorines, du reste.* »

» *Il faut en conclure, nécessairement, que le phénomène dépend uniquement de la matière organique.* »

Unter den Schlüssen, welche Wyruboff aus seiner Arbeit zieht, findet sich auch;

» *4<sup>o</sup> Que la phosphorescence n'est que le résultat de la décomposition de la matière colorante et n'appartient pas au fluorure de calcium lui-même.* »

Schon Seebeck und nach ihm mehrere Physiker sind entgegengesetzter Meinung, indem dieselben die Fähigkeit beim Erhitzen zu phosphoresciren als in der Molecularstruktur der betreffenden Substanzen bedingt ansehen.

Nach meinen Erfahrungen und meiner Ueberzeugung muß ich die von Wyruboff so bestimmt ausgesprochene Behauptung für vollkommen irrig erklären und sehe mich daher, um zu verhüten, daß diese Meinung unangefochten



in Lehrbücher übergehe und sich so in der Wissenschaft festsetze, veranlaßt, deren Unhaltbarkeit im Folgenden nachzuweisen.

1) Zunächst ist es mir unbegreiflich wie W. aus den Ergebnissen seiner eigenen Arbeit den angeführten Schluss ziehen konnte. Wyruboff hat acht Flußspathproben untersucht und die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in denselben bestimmt. Von diesen acht Proben waren drei stark phosphorescirend, drei schwach — sehr schwach phosphorescirend, eine Probe phosphorescirte nur an den gefärbten Theilen und die letzte farblose Probe gar nicht.

Die letzte farblose Probe: *Fluorine blanche du Cumberland*: erschien in großen vollkommen durchsichtigen Kry- stallen, enthielt keine organische Substanz und phosphores- cirte auch nicht durch Erhitzen.

Diese Probe, für sich allein betrachtet, scheint Wyruboff's Ansicht zu bestätigen. Es ist aber bekannt, daß es farblose wasserklare Flußspäthe giebt, denen die Fähig- keit durch Erhitzen zu phosphoresciren in *ausgezeichneter Weise* zukommt. Ich selbst besitze derartige Flußspäthe und bin gern bereit Hrn. Wyruboff oder jedem sich für den Gegenstand Interessirenden Proben davon zu über- senden. Auf der andern Seite besitze ich sehr stark ge- färbte Flußspäthe, denen nur ein geringes Leuchtvermögen innewohnt.

Die Unabhängigkeit des Phosphorescenzvermögens von dem Gehalt an organischer Substanz ergibt sich sehr auf- fallend durch Vergleichung der drei stark phosphoresciren- den mit den drei schwach phosphorescirenden Proben Wy- ruboff's.

I. Stark phosphorescirende Flußspäthe.

	Gehalt an C + H.
Fluorine de Welsendorff . . . .	0,0208 Proc.
Fluorine verte du Beaujolais . . .	0,0120 „
Fluorine dichroïque du Cumberland	0,0110 „
Mittel	0,0146 Proc.

## II. Schwach — sehr schwach phosphorescirende Flußspäthe.

	Gehalt an C + H.
Fluorine jaune de Durham . . .	0,0098 Proc.
Fluorine violette de Schneeberg . .	0,0182 „
Fluorine bleue de Lichtenberg . .	0,0174 „
Mittel	0,0185 Proc.

*Wie man sieht ist der Gehalt an organischer Substanz im Mittel in den schwach phosphorescirenden Flußspäthen sogar größer als in den stark phosphorescirenden.*

2) Die Untersuchungen von Canton, Seebeck, Des-saignes, Pearsall<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß man Flußspäthen, deren Phosphorescenzvermögen durch zu starkes Erhitzen zerstört worden ist, dieses Vermögen durch einige Entladungen einer Leydener Flasche wieder ertheilen kann. Diese Versuche habe ich wiederholt und bestätigt gefunden. Da hier natürlich den Flußspäthen keine organische Substanzen zugeführt werden, so beweist schon dieser einzige Versuch unbestreitbar das Irrthümliche der Ansicht Wyruboff's.

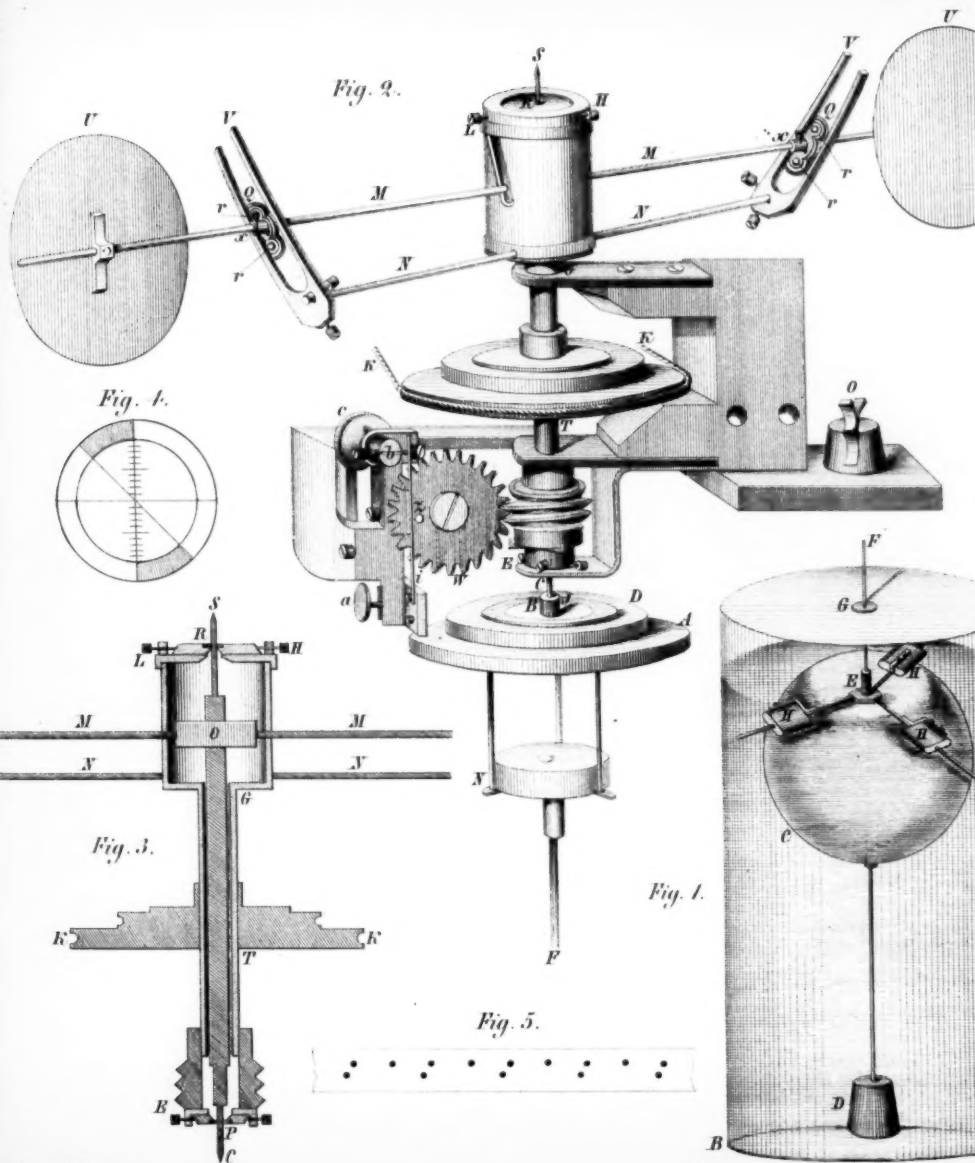
### XIII. Bemerkung, die Fluorescenz betreffend; von J. Obermann.

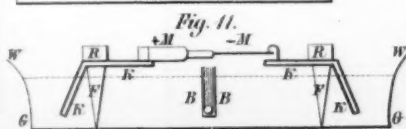
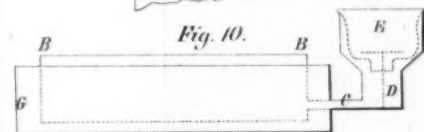
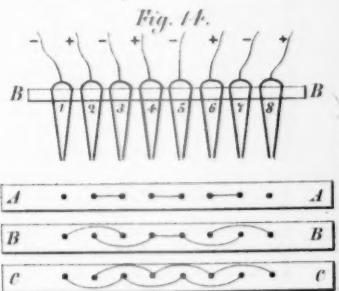
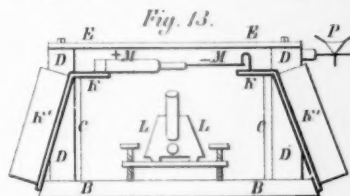
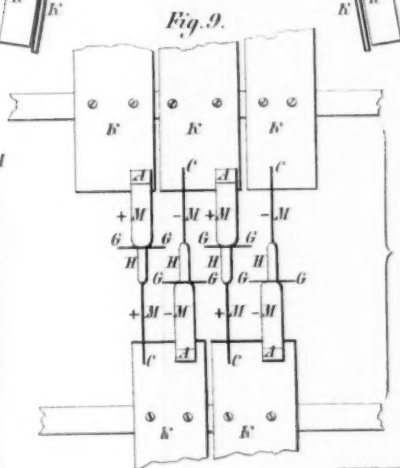
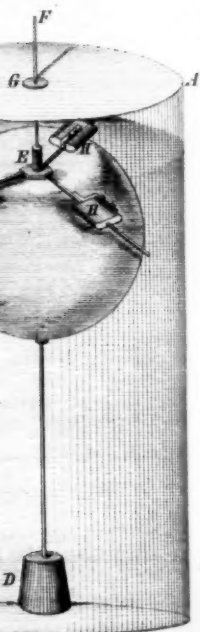
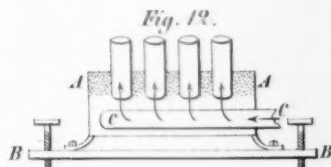
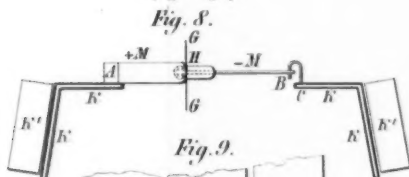
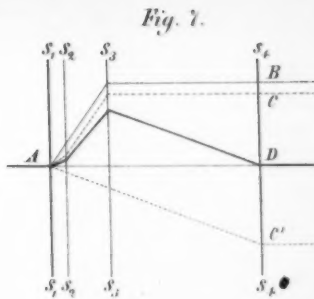
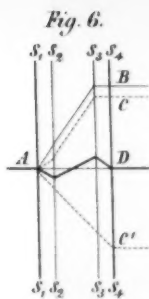
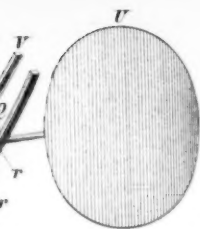
Im 5. Hefte dieses Jahrganges der Annalen versucht Hr. E. Lommel die Fluorescenzerscheinung auf mechanische Principien zurückzuführen. Bei dieser Theorie bleibt aber folgendes unerklärlich: Wenn die Moleküle der fluorescirenden Substanz auf eine gewisse Anzahl einfacher pendelartiger Schwingungen abgestimmt sind: wie kommt es, daß das Fluorescenzlicht ein continuirliches Spectrum liefert, während nach dieser Annahme das Spectrum aus einzelnen hellen Linien bestehen müßte, auch wenn man dazu noch die sogenannten Differenztöne nimmt? Es müßte das Molekül auf eine unendliche Anzahl unendlich nahe liegender Töne abgestimmt seyn, und dieselben gleichzeitig schwingen, was doch schwer denkbar ist.

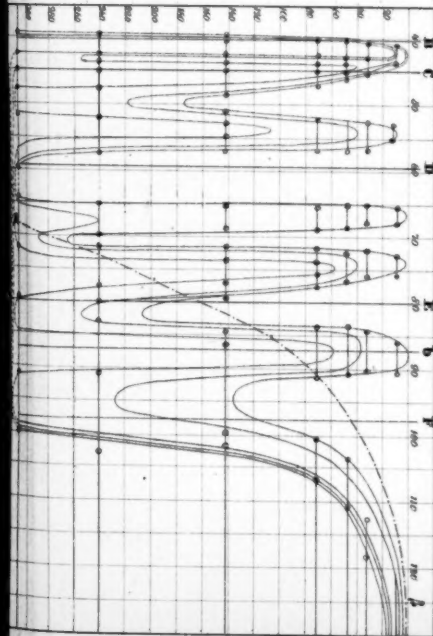
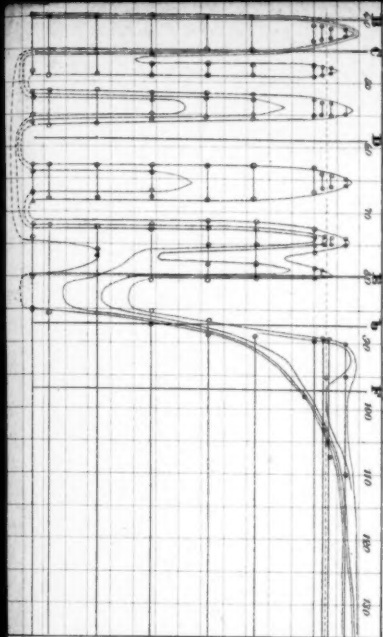
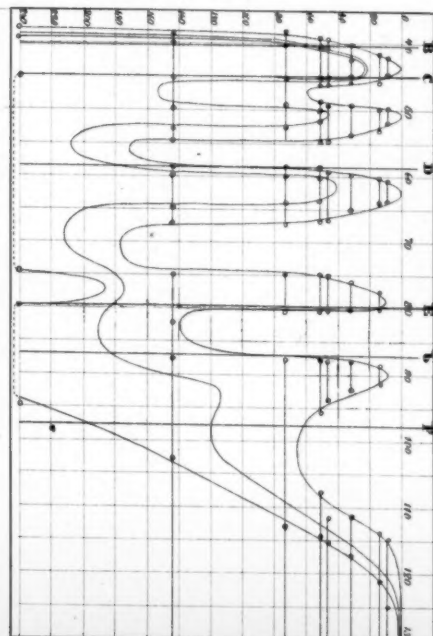
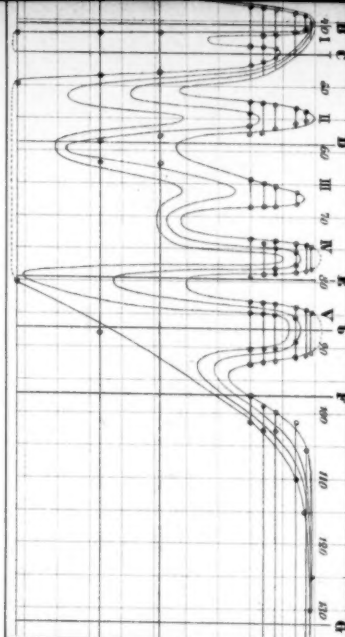
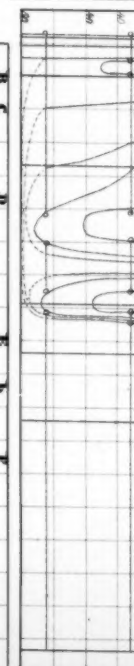
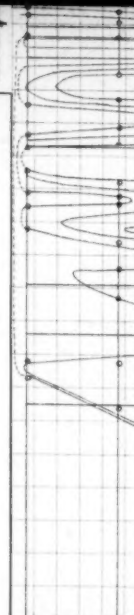
Wien 1. August 1871.

1) Pogg. Ann. Bd. 22, S. 567.



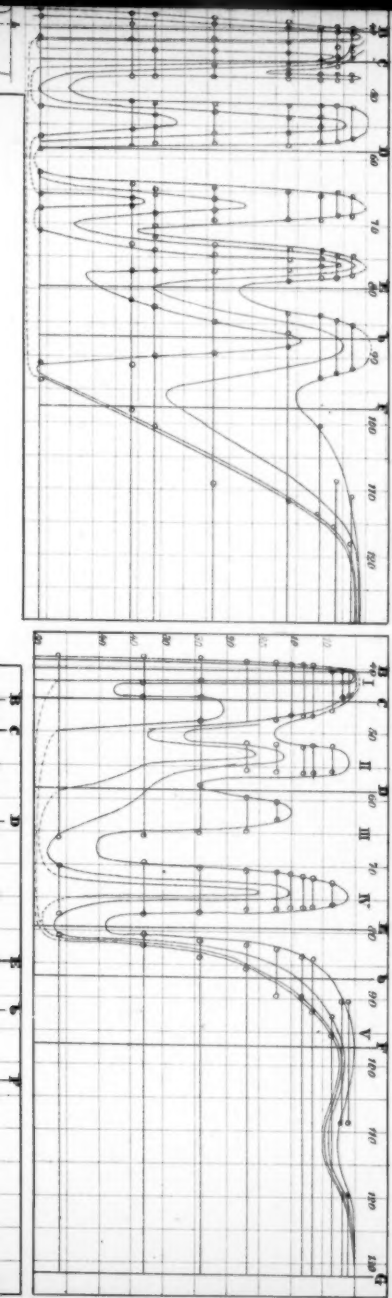
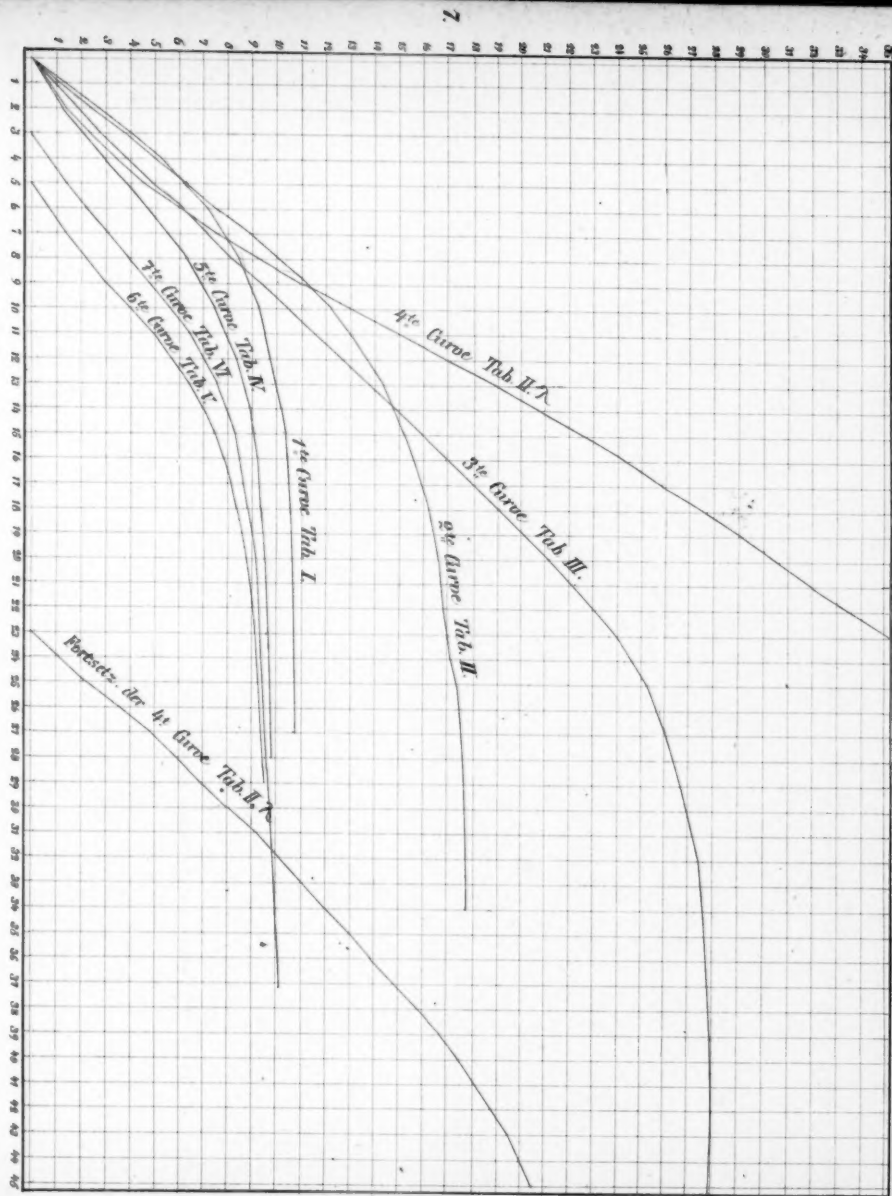




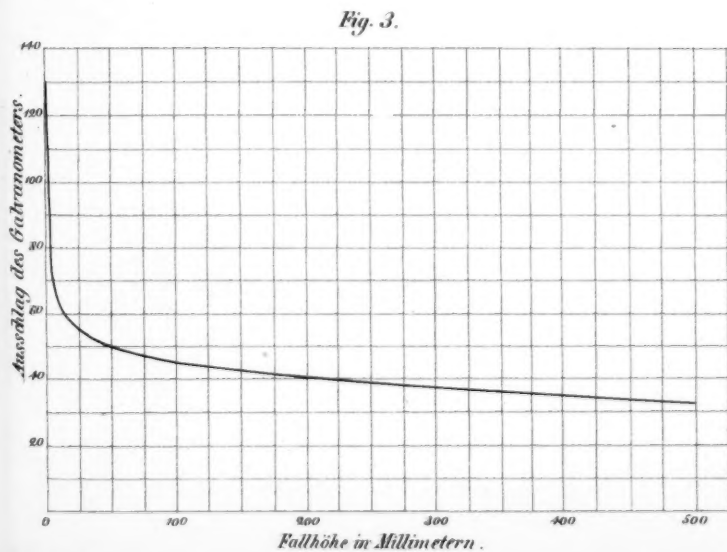
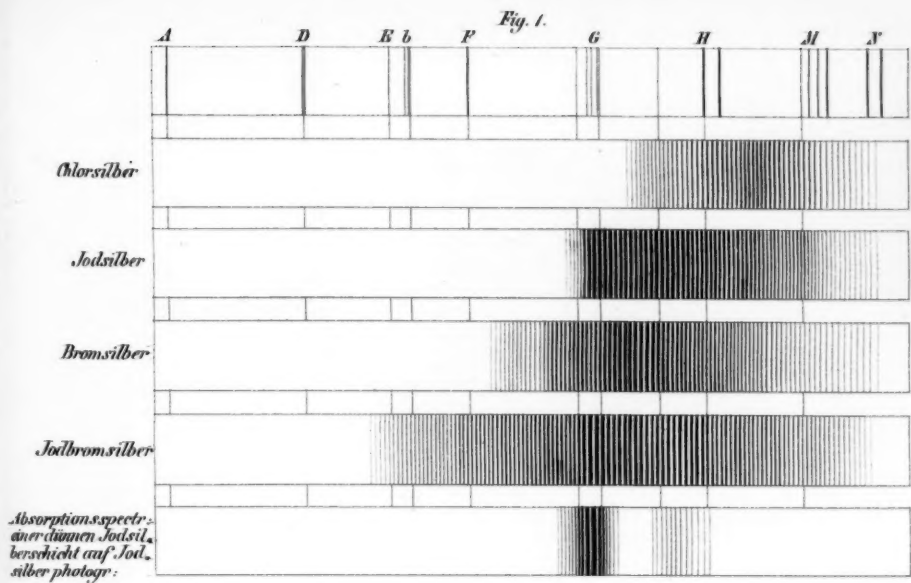


α

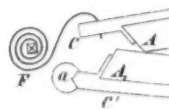
β







C. Lane lith.



*Fig. 11.*

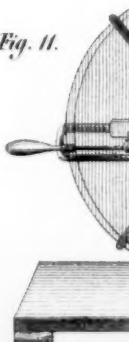


Fig. 2.

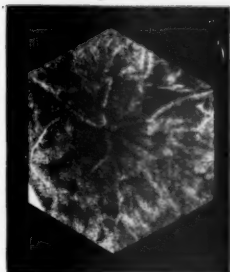


Fig. 6.



Fig. 7.

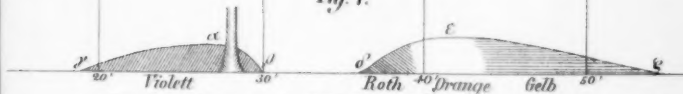


Fig. 8.

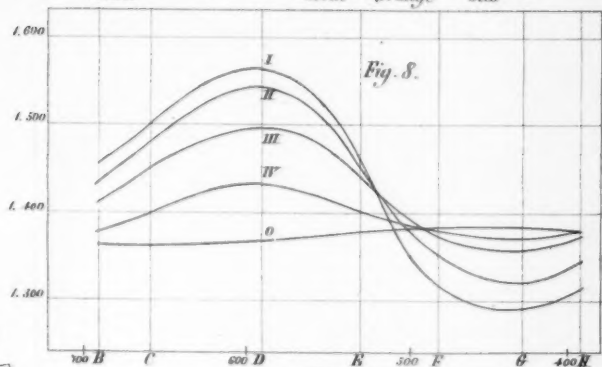


Fig. 9.

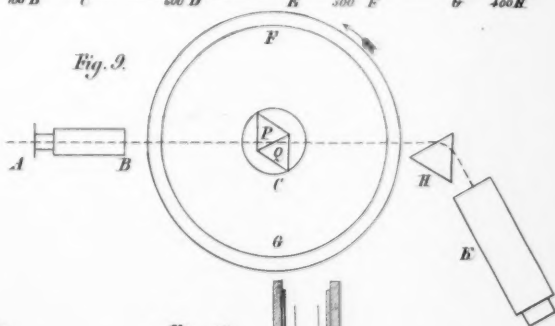
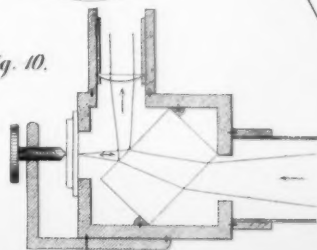


Fig. 10.



Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 143. St. 2.

Fig. 4.

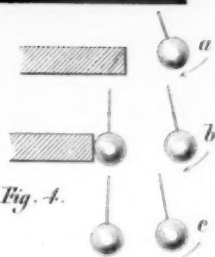


Fig. 5.

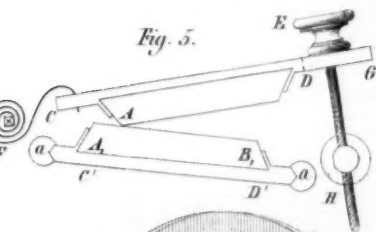


Fig. 11.

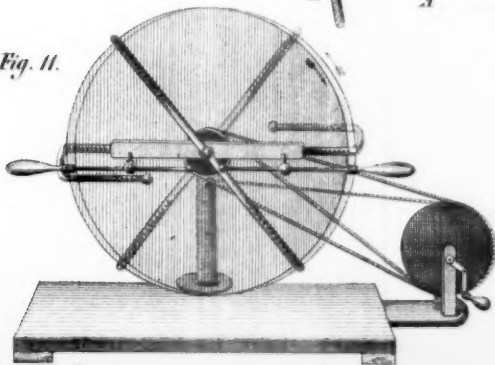


Fig. 3.

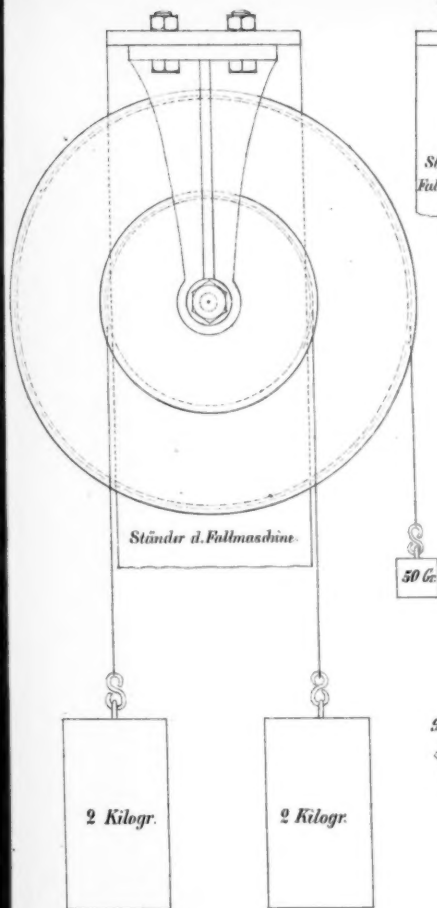


Fig. 4.

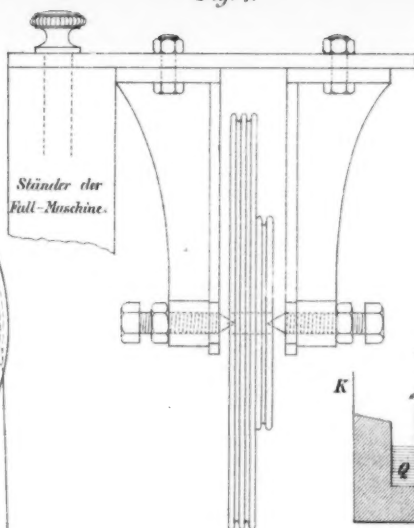


Fig. 5.

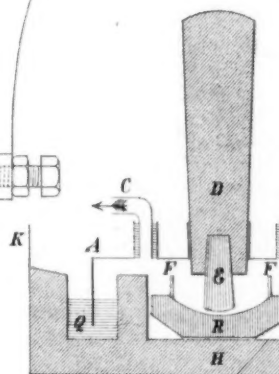


Fig. 2.

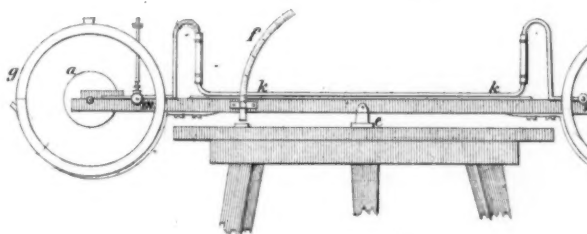


Fig. 1.

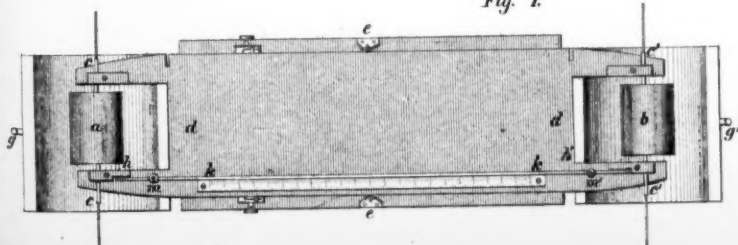


Fig. 6.

Taf. IV.

Fig. 5.

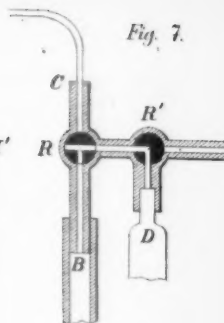
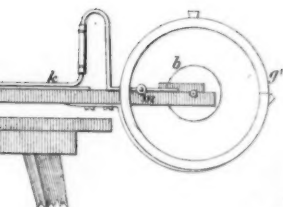
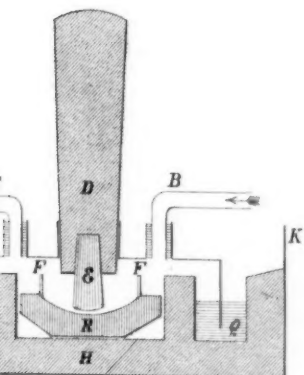


Fig. 8.

